

50280/1133
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

1982 SEP 1 6



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXVIII

FASCICULI 1—2

AUSHAF 28 (1—2) (1—124) (1982)

**HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.**

**SZEGED, HUNGARIA
1982**

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXVIII

FASCICULI 1—2

AUSHAF 28 (1—2) (1982)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged

HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA
1982

Adiuvantibus

M. BARTÓK, M. BÁN, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,
I. KETSKEMÉTY, F. SOLYMOSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, I. BÁRDI, Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BÁN M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,
KETSKEMÉTY I., SOLYMOSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BÁRDI I., MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

INTRAMOLECULAR ENERGY TRANSFER IN LASER ACTIVE BICHROMOPHORIC MOLECULES

by

I. KETSKEMÉTY, É. FARKAS, ZS. TÓTH and L. GÁTI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1981)

The results obtained by the examination of the fluorescence of two laser active bichromophoric dyes are described. The pure electron transition frequencies belonging to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition and the natural decay times of the dyes were calculated and the decay times were also measured. The fundamental polarisation spectra of the examined materials were recorded and the angles between the emission oscillator and the absorption oscillators of the dyes were determined.

1. The luminescence characteristics of bichromophoric molecules differ from those of the usual luminescent materials. Generally the characteristic absorption bands of the two chromophores can be distinguished clearly from each other in their absorption spectra and, in certain cases, the emission of both chromophores can be observed [1]. This can be explained with the fact that between two different chromophores of the bichromophoric molecule, coupled with longer or shorter saturated link, energy transfer takes place during the life time of the excited state. In the energy transfer process the one chromophore has the role of a donor, the other chromophore that of an acceptor. The principal condition of the energy transfer is the same as it is for separated molecules [2], the emission spectrum of the donor-moiety and the absorption spectrum of the acceptor-moiety must overlap each other strongly, in this case the interaction energy among the molecule-parts may be sufficiently high to produce the transfer process. So far the number of the bichromophoric compounds, which were examined in detail in order to clear up of the energy transfer mechanism, are about fifty. However, in most cases no unanimous stand could be taken the character of the transfer. The main reason of this is the fact that the spatial orientation of the distance of the donor- and acceptor-parts compared to one another in the molecules, is not known, or it is not fixed. During the first relevant examination the chromophor moieties were joined by $-(CH_2)_n-$ links, by increasing the link-parts, no change was experienced in the efficiency of the energy transfer [3].

Later, the chromophores were joined *e.g.* to a rigid steroid bridge or to the end of a rod-like molecule-part to fasten the distance of the donor-acceptor [4], then role of the orientation of the chromophore-parts was examined, too [5]. Transfer was observed, in certain cases, between the singlet levels of the donor and the acceptor; in other cases, among the triplet states: sometimes in both at the same time. According to previous observations, energy transfer may take place essentially with any orientation and the transfer between triplet states has a smaller radius of action than that of the singlet ones.

In this paper we report on our results obtained by the examination, of two laser active bichromophoric dyes on fluorescence properties. The bichromophoric mate-

rials studied by us were produced by Prof. W. LÜTTKE and B. LIPHARDT [6] in order to obtain fluorescent dye laser solutions of good efficiency [7].

2. When two dye molecules are at a short distance R from each other in the solution (and R is much shorter than the mean wavelength of the luminescence of the donor molecule) then in FÖRSTER's view [2] the occurrence k_T of the resonance energy transfer is proportional to $1/R^6$, and k_T^{-1} will be equal to the natural decay time of the luminescence of the donor, if

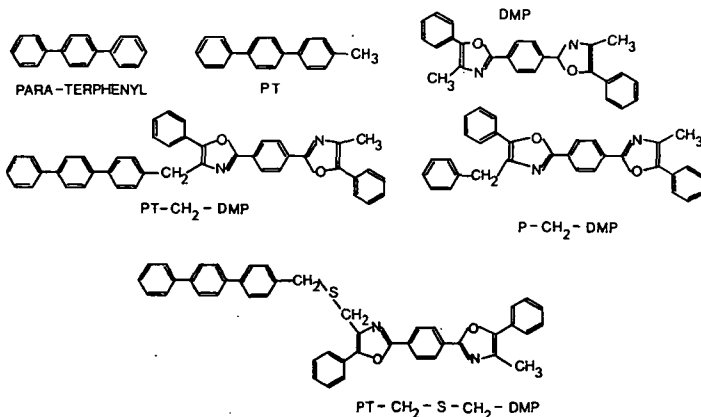
$$R_0^6 = \frac{9(\ln 10)\kappa^2\Phi^D}{128\pi^5 N n^4} \int_0^\infty \epsilon^A(\lambda) f_q^D(\lambda) \lambda^4 d\lambda. \quad (1)$$

The quantities occurring in it are: $\epsilon^A(\lambda)$ is the molar decadic extinction coefficient of the acceptor, $f_q^D(\lambda)$ means the normalised fluorescence quantum spectrum of the donor, Φ^D the absolute quantum yield of the donor, n the refractive index of the solution, and N Avogadro's number. Factor κ^2 occurring in Eq. (1) is a simple function of the angles between the emission oscillator of the donor, the absorption oscillator of the acceptor, as well as the straight line joining these two oscillators and the molecules.

In order that Eq. (1) be valid the distance between the molecules needs be much greater than the dimensions of the molecules. Therefore if the donor and the acceptor are combined to bichromophoric molecules, Förster's equation gradually loses its validity and the mechanism of energy transfer can be interpreted in a more complicated fashion [2].

Below the notions of Förster's theory shall also be used for the little value of R , although this procedure proves occasionally to be formal. As a matter of fact the importance of other interaction is proved to be greater than that of Förster's mechanism for molecule distances shorter than 1.2-1.5 nm.

3. The examined dyes have been made available for us by the Laser Physical Group of Max Planck Institute in Göttingen. The components of the bichromophoric compounds are the paraterphenyl and the 4-methyl-paraterphenyl (PT), the *p*-phenylene-bis-(5-phenyl-4-methyl-2-oxazole), dimethyl-POPOP (DMP) for short. The chromophores PT and DMP in the bichromophores were joined by groups-CH₂- and -CH₂-S-CH₂-respectively. Their designation below will be PT-CH₂-DMP and PT-CH₂-S-CH₂-DMP respectively. Besides we investigated the *p*-phenylene-bis-[5-phenyl-4-methyl(4'-benzyl)-2-oxazole] (P-CH₂-DMP) which may regarded as an acceptor-model. The structural formulas of the compounds are the following:



We used dioxane, cyclohexane, glycerol and methanol (puriss., REANAL) as solvents. The purifying of the dioxane and the glycerol was made after dehydration by distillation, the purifying of cyclohexane took place on a Kieselgel column. The impurities that might be left over in the solutions used showed no considerable absorption at wavelengths longer than 250–260 nm.

We recorded the absorption spectra with a spectrofluorimeter of OPTON PMQ 3 type, the fluorescence and polarization spectra with a fluorescence spectrometer of PERKIN ELMER MPF 44 A type. The yield of the dye solutions was determined by using a relative method, with the above mentioned instruments, by means of solution of quinine sulphate solved in 1 N H_2SO_4 , practically in the manner described in [8]. The quinine sulphate was a SIGMA production, its yield, according to earlier measurements [9], agreed well with the value of 0.546, accepted by the literature [10]. For the measurement of the viscosity HÖPPLER's viscosimeter was used.

For the fluorescence and polarization measurements, the concentration of the solutions was between $5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ M, the thickness of the square-based prism cells used was 0.3 cm and 1 cm respectively.

The published fluorescence spectra may be regarded as true fluorescence spectra. When evaluating the spectra these were properly corrected, taking into consideration the reabsorption; for different combinations of the layer thickness and concentration used, the secondary fluorescence had no considerable influence on either the spectra, or on the values of the polarization, this fact was verified by calculation [11].

The degree of polarization of the light passing through polaroid filters serving as accessories of the PERKIN ELMER instrument used for polarization measurements, was determined and on the ground of this knowledge, the measured values were corrected [12].

The decay time of the fluorescence of the dye solutions was measured with a phase fluorometer [13]. The concentration of the solutions was 10^{-4} M, the excitation wavelength was 365 nm.

4. The examined absorption and emission spectra of the dyes solved in dioxane are presented in Fig. 1.

According to our preliminary measurements it is preferable to gain the absorption of the bichromophoric compound by using a linear combination of the absorption spectra of the 4-methyl-paraterphenyl and the DMP than that of the absorption spectra of paraterphenyl and the DMP. This fact can be attributed to the influence of the methyl moiety joining on paraterphenyl as a result of which the absorption maximum shifts to the longer wavelengths by 5 nm. Practically, an increase can be observed in this influence when substituting to the hydrogen of the methyl group methyl-POPOP and -S- CH_2 -DMP-moiety, respectively. Thus the absorption of the bichromophoric compounds can not be combined additively, as a result of the absorption of the components, and the difference shows a distinct maximum at approximately 300 nm. It can be observed on Fig.1 that the band of PT is deformed more by the influence of the group containing sulphur than by that of the DMP. The influence of the PT-part on the band of the DMP is small, but that on the PT- CH_2 -DMP results a shift of the spectrum towards the shorter wavelengths in the region of 320–410 nm. The substitution of the phenyl-moiety to the hydrogen of the methyl-moiety results in a similar but, in degree smaller change in the absorption of the DMP (see Fig.1.D).

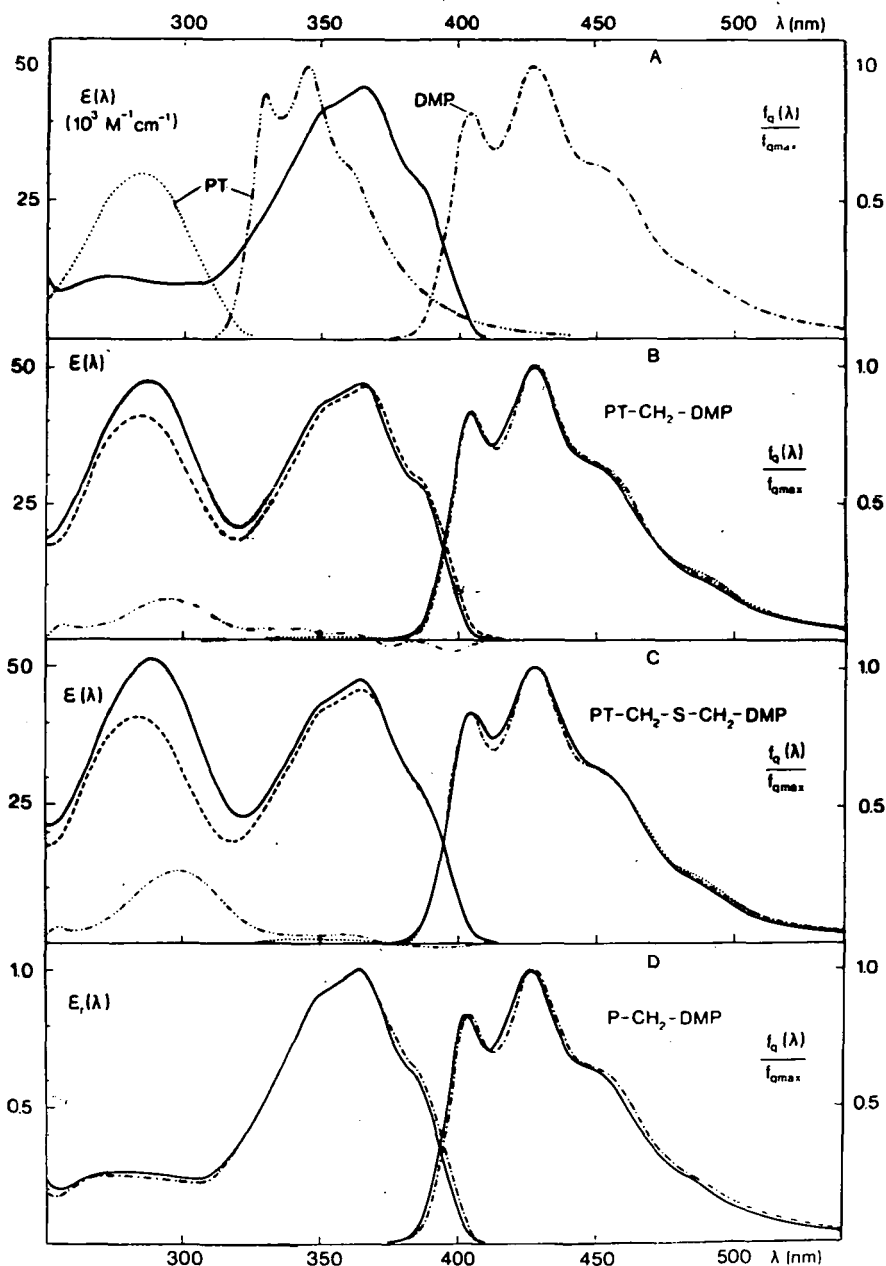


Fig. 1. A: absorption and fluorescence spectra of the methyl-paraterphenyl and ———— respectively, and the corresponding spectra of the dimethyl-POPOP ———— and ———— respectively. The designations in figures B, C and D are: ———— are the absorption and fluorescence spectra of the indicated compounds (the wavelength of the exciting light is: $\lambda_{exc} = 365$ nm); is the fluorescence spectrum of the indicated compounds for an exciting wavelength of 290 nm; ———— is the fluorescence spectra of the DMP ($\lambda_{exc} = 365$ nm). The designations in figures B and C are: ———— is the sum of the absorption spectra of the PT and the DMP; is the difference between the absorption spectrum of the bichromophore and the sum of the absorption of the components. The designation in figure D is: ———— is the absorption spectrum of the DMP

The fluorescence spectrum of the bichromophoric compounds recorded with an exciting light of a wavelength of 365 nm agrees approximately with that of the DMP, but for the PT-CH₂-DMP and the P-CH₂-DMP a distinct though small shift towards the smaller wavelengths appears in the same manner as in the absorption.

The fluorescence spectrum of sulphur containing bichromophore solved in dioxane, apart from the perceptible fading of the vibration structure, coincides with the spectrum of the DMP. However, in cyclohexane, a distinct long wavelength shift may be observed, in spite of the fact that in this solution the absorption spectra of the bichromophore and of the DMP agree almost entirely within the band of the DMP. The depicted deviations of the measured spectra can not be attributed to measuring errors.

The emission spectra of the bichromophoric compounds are independent of the wavelength of the exciting light, while this oscillates in the range of 320–380 nm. For the fluorescence spectra recorded when $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm, the fluorescence of the paraterphenyl-moiety may be observed, and a little change can be seen in the band of the DMP, as well. Unfortunately, owing to its very low intensity, we could not record exactly the emission spectrum of the PT-moiety. Its intensity, even at a maximum point, is not more than 0.7 per cent of the maximum intensity of the DMP-moiety in dioxane, and it is 1.5 per cent in cyclohexane for both the bichromophores PT-C-DMP and the PT-CH₂-S-CH₂-DMP (Fig. 2).

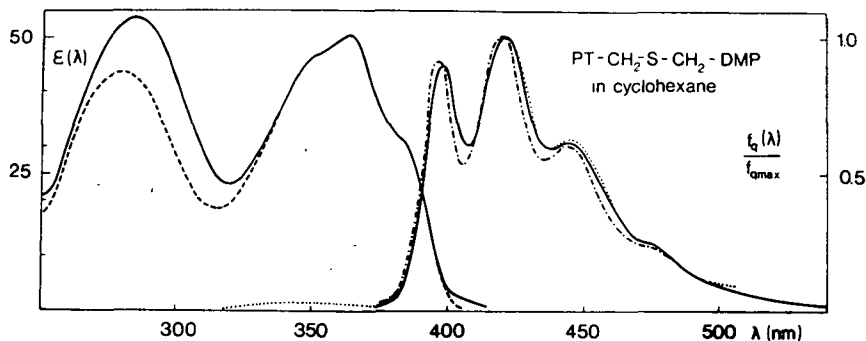


Fig. 2. The absorption and emission spectra of the PT-CH₂-S-CH₂-DMP in cyclohexane solution. The designations are the same as those of the B and C parts in Fig. 1

The small emission of the PT-part can be supposed to result from PT existing as impurity in the bichromophoric compound, but in that case, the conditions of intensity do not change in different solvents, because the yield of the components and that of the bichromophores do not differ considerably in the two solvents.

We mention here that a significant increase in the emission of the PT-part was experienced, when the PT-CH₂-DMP bichromophore was solved in a mixture of dioxane-methanol-glycerol in order to increase the viscosity.

The quantum yield of the fluorescence of the DMP, the PT-CH₂-DMP and the PT-CH₂-S-CH₂-DMP was shown to be constant with a deviation of plus or minus 5 per cent, owing to error in the measurement, in the region of 280–385 nm. The well-known anti-Stokes dropping of the yield function begins where the exciting wavelengths are longer than 385 nm.

The absolute quantum yield of the fluorescence was determined for the PT by using an exciting wavelength of 280 nm, and that of 365 nm for the other compounds. The yields of the DMP and the bichromophores do not differ significantly.

The decay time of all compounds except the PT was determined. The decay time of the DMP and PT-CH₂-DMP are nearly identical, that of the PT-CH₂-S-CH₂-DMP is slightly smaller.

The data concerning the maximum points of the spectra, the maximum values of the molar decadic extinction coefficients, the yields and the decay times are summarized in Table I.

5. The pure electron transition frequencies belonging to $S_0 \rightarrow S_1$ transition of the dyes were determined by using the measured absorption and emission spectra, in the manner described in [14] by establishing the extreme point of functions $\varphi_i(\nu)$:

$$\begin{aligned}\varphi_1(\nu) &= \ln[\varepsilon(\nu)\Phi(\nu)\nu^{-1}] - (h\nu/2kT), \\ \varphi_2(\nu) &= \ln[f_q(\nu)\nu^{-3}] + (h\nu/2kT).\end{aligned}\quad (2)$$

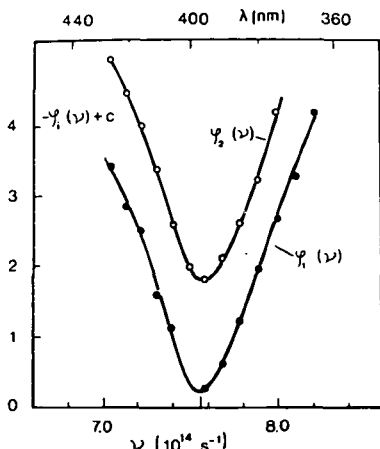
In the above equations ν is the frequency, h is Planck's constant, k is Boltzmann's constant, and T the absolute temperature. The extreme value places of the functions $\varphi_1(\nu)$ and $\varphi_2(\nu)$, respectively, showed a good accordance with one another, *e.g.* the functions $\varphi_i(\nu)$ concerning the PT-CH₂-DMP solution solved in dioxane are presented in Fig. 3. The mean values of pure electron transition frequencies determined

such manner are reported in Table I. The value of the so called effective temperature T^* , was also determined in the modified Stepanov's relation [15]

$$f_q(\nu) = D'\Phi(\nu)\varepsilon(\nu)\nu^2 \exp(-h\nu/kT^*) \quad (3)$$

for the examined solutions. Within the equation, D' is a constant independent of frequency. T^* provides a certain information about the energy distribution developing in the excited state. The calculated value of T^* (see Table I) is generally higher than the actual temperature of the solution, and only the data of T^* about the solution in cyclohexane of the PT-CH₂-DMP show that the emission of the DMP-part by excitation of the PT-part takes place through a distribution at a higher temperature than that resulting from the excitation of the DMP-part.

Fig. 3. The functions $\varphi_i(\nu)$ concerning the PT-CH₂-DMP solution in dioxane



The natural decay time τ_0 of the examined material was calculated with the aid of Strickler-Berg's equation given by FÖRSTER [20], the strict prerequisites of its validity being that the mirror image symmetry should be complete:

$$\tau_0^{-1} = 8\pi \cdot 2.303 \cdot 10^3 n^2 c^{-2} N^{-1} \int_0^\infty (2\nu_0 - \nu)^3 \nu^{-1} \varepsilon(\nu) d\nu \quad (4)$$

(in Eq. (4) c is the speed of light in a vacuum). Two major problems arise in connection

Table I

Solvent	Material	λ_a (nm)	λ_e (nm)	$\varepsilon(\lambda_a)$ $10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_0 10^{14}s^{-1}	$T^*(K)$		τ_0 (ns)	τ_{calc} (ns)	τ (ns)	Φ	p_0		θ ($\theta_A, \theta_D, \theta_{DA}$)	
						$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$						$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$		$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$	
						290	365					280	365	280	365
di-oxane	para-terphenyl	280	340	31.8	9.40	329	—	1.73	1.56	—	0.90	0.44 ⁽²⁾	—	—	—
	PT	285	345	30.2	9.30	318	—	1.87	—	—	—	0.44 ⁽¹⁾	—	18°	—
	DMP	365	427	46.2	7.552	—	318	1.97	1.62	1.60	0.82	0.0	0.47	55°	13°
	PT-CH ₂ -DMP	365	426	47.0	7.563	303	302	1.93	1.60	1.61	0.83	-0.18	0.48	68° \pm 5°	10.3°
	PT-CH ₂ -S-CH ₂ -DMP	365	427	47.5	7.575	324	319	1.87	1.49	1.48	0.80	-0.065	0.48	59° \pm 2°	10.3°
	P-CH ₂ -DMP	365	427	—	7.570	—	315	—	—	1.50	0.78	—	—	—	—
cyclo-hexane	para-terphenyl	275	338	31.2	9.532	314	—	1.69	1.37	—	0.81	—	—	—	—
	PT	280	342	31.4	9.42	—	—	1.66	—	—	—	—	—	—	—
	DMP	365	420	50.3	7.642	299	295	1.73	1.38	—	0.80	—	—	—	—
	PT-CH ₂ -DMP	363	420	52.6	7.680	367	342	1.52	1.23	—	0.81	—	—	—	—
	PT-CH ₂ -S-CH ₂ -DMP	365	421	—	7.642	346	346	—	—	—	—	—	—	—	—
	P-CH ₂ -DMP	363	420	45.2	7.686	—	331	1.56	—	—	—	—	—	—	—

λ_a is the maximum point of the long wavelength absorption band

λ_e is the maximum point of the emission spectrum

⁽²⁾ literary data [17], ⁽¹⁾ solvent: mixture of methanol-glycerol

with the applicability of this equation. The one is that the mirror image symmetry rule is obviously not valid for the bichromophoric compounds and for the DMP, the other is that the main absorption band belonging to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition cannot be clearly distinguished from the other absorption band. In spite of this, the agreement is surprisingly good between the decay times $\tau_{\text{calc}} = \Phi\tau_0$, calculated from τ_0 , and the measured one: τ_m (see Table I).

6. In order to determine the angle between the emission and absorption oscillators of the bichromophoric compounds and their components, the polarization spectra of the dyes were recorded. In order to determine the fundamental polarization, the PT and the DMP was solved in a mixture of methanol and glycerol, and the viscosity of the solution was changed by increasing of the temperature from 10 to 50 centigrades. The viscosity of the solution in this temperature range alternated between 5 and 0.5 Pa·s. The bichromophoric compounds in suitable concentration are not dissolvable in a mixture of methanol and glycerol. Thus they were solved in dioxane and the viscosity in this case was also decreased in the range of 0.16-0.08 Pa·s by changing the temperature from 12 °C to 48 °C. An essential change in the emission spectrum and the yield was not experienced for this temperature interval. The viscosity of the solutions was determined with measurement at each temperature.

The fundamental polarization value p_0 was determined from the degree of polarization p belonging to different viscosities η and temperatures T with the aid of Perrin-Levshin's relation [16]

$$p^{-1} = p_0^{-1} + \left(p_0^{-1} - \frac{1}{3} \right) \frac{k\tau T}{v\eta} \quad (5)$$

with extrapolation to infinitely great viscosity. (In Eq. (5) v is the molecule volume.) The function $p = f(T\eta^{-1})$ was a straight line for each examined material.

The fundamental polarization spectra are presented in Fig. 4. The absorption spectra of the indicated compounds are also plotted for the sake of clarity in Fig. 4. It should be noted that when recording the spectra the polarized fluorescence of each material was observed at a maximum of the fluorescence spectrum, as the polarized spectra show there a maximum.

The following can be established from the polarization spectra:

The degree of polarization in the mean absorption band of the DMP increases slightly with an increase in the wavelength. There is no conspicuous difference between the polarization of the chromophores and that of the DMP at wavelengths longer than 330 nm. On the other hand, the deviation of the polarization spectra in the absorption band of the PT is obvious. While the value of p_0 for the DMP is nearly zero in the range of 280-290 nm, the value of p_0 for the PT-CH₂-S-CH₂-DMP is approximately -0.07 and for the PT-CH₂-DMP it is about -0.18. The values of p_0 for all of the three materials start increasing from 295 nm, but the slopes of the curves are different.

In Fig. 4, the polarization spectrum of the PT is also plotted, reaching a value of 0.44 after an initial decrease, which is good agreement with the literary data [17].

As the degree of fundamental polarization was known to us, the angles θ between the emission and absorption oscillators of molecules were calculated, in terms of the relation [2]

$$\cos^2 \theta = (1 + 3p_0)/(3 - p_0). \quad (6)$$

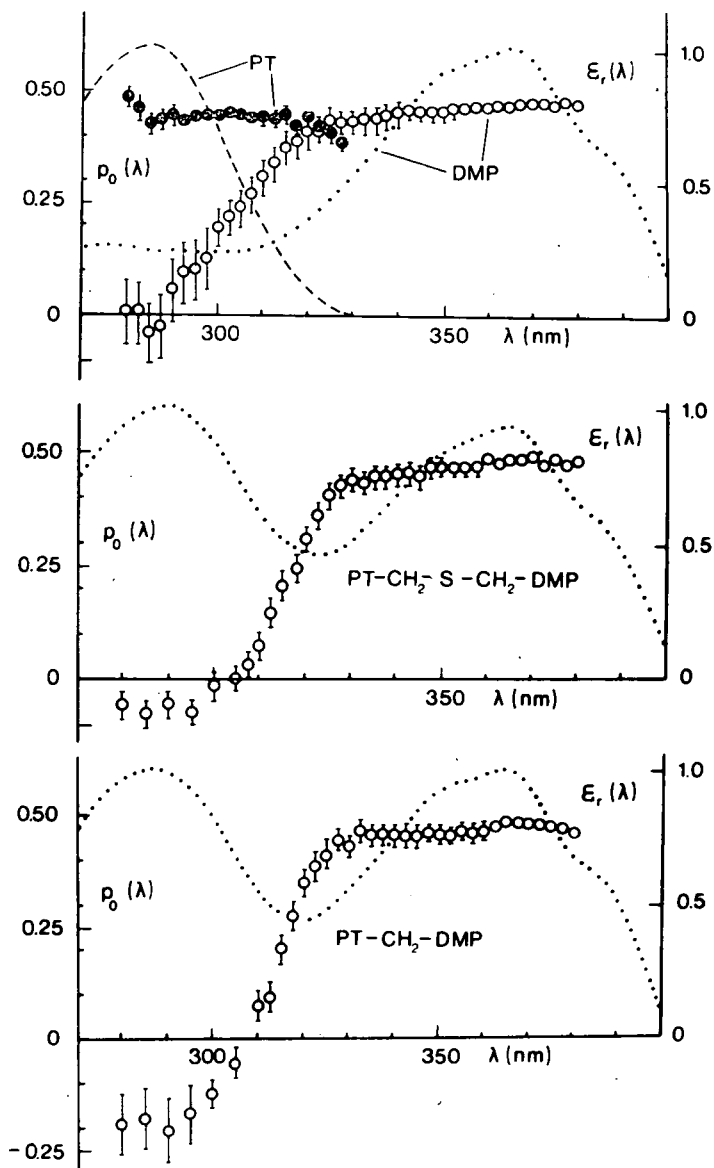


Fig. 4. Polarization spectra marked with \bullet and \circ , respectively, and absorption spectra marked with — and respectively, of the bichromophoric materials and their components

The values of p_0 and θ for excitation wavelengths of 280 nm and 365 nm are presented in Table I. The angles presented in column θ are the angles between the emission oscillator and the absorption oscillator, for pure solutions of the acceptor (DMP), of the pure donor (PT) and for the solution of bichromophoric material, respectively, the symbols are θ_A , θ_D and θ_{DA} , respectively.

The above data allow us to observe in the long wavelength absorption band, absorption and emission oscillators, closing a small angle ($\theta_A \approx \theta_{DA} \approx 10^\circ$) with each other, and lying presumably along the longitudinal axis of the molecule can belong to the pure acceptor and acceptor-part of bichromophoric molecule, respectively. The angle closed by the absorption and emission oscillators of the donor (PT) is $\theta_D \approx 18$ degrees, their direction are roughly that of the longitudinal axis of the donor [17].

If the energy transfer is considered as being of the Förster type in respect of our assumption that the energy transfer should place between the emission oscillator of the donor-part and the absorption oscillator of the acceptor-part then, on the evidence of the data the angle θ_{DA} closed by these in the PT-CH₂-DMP is approximately 68 degrees, in the PT-CH₂-S-CH₂-DMP it is smaller, approximately 59 degrees (Fig. 5).

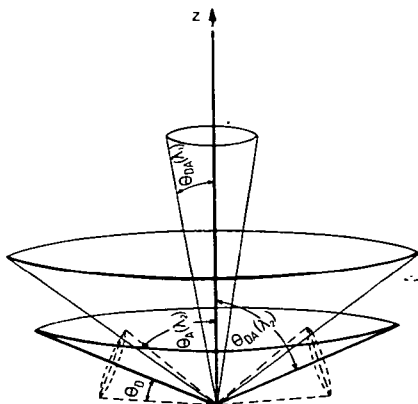


Fig. 5. The settlement of the absorption and emission oscillators of the bichromophoric molecule PT-CH₂-DMP at exciting wavelengths of $\lambda_1 = 365$ nm and $\lambda_2 = 280$ nm. The emission oscillator of the acceptor-part points in the direction of the z axis. $\theta_{DA}(\lambda_1)$ and $\theta_A(\lambda_2)$ and $\theta_{DA}(\lambda_2)$, respectively, are the angles between the absorption oscillators ordered to the transition $S_0^A \rightarrow S_1^A$ of the acceptor-part and to the transition $S_0^A \rightarrow S_2^A$ of the acceptor as well as between the absorption oscillator of the donor part and the z axis. θ_D is the angle between the absorption and emission oscillators of the donor.

On the basis of Eq. (1), the value of R_0 was determined supposing that $\kappa = 1$. $R_0 = 4.65$ nm for solutions in dioxane, $R_0 = 4.67$ nm for solutions in cyclohexane. In spite of the above value of R_0 if the estimated distance of the molecule moieties is 0.5-1.2 nm, the efficiency of the energy transfer may be high even for a high value of θ_{DA} . However, Förster's consideration can not be used with any precision in a zone so near and the determination the orientation factor κ has practically no sense from the aspect of physics, only the θ angles have got such sense.

7. The experimental results described above can be summarized in the following:

a) The absorption coefficients of the solutions of the bichromophoric materials agree with an almost correct estimate with the absorption coefficients which can be ordered to the constituent materials, in spite of the fact that there is a strong interaction between the donor and acceptor molecule-parts, in consequence of which the donor \rightarrow acceptor energy transfer takes place in much shorter time than one ns.

b) According to the result of a detailed examination of deviations from the above-mentioned additivity, it is the absorption of the donor-part that undergoes the greater change, and this change is practically equivalent to the appearance of a new absorption band.

c) When comparing the emission spectra of the solutions of the bichromophoric materials with the fluorescence spectra of the constituents, it becomes evident that the emission spectrum of the bichromophores is almost identical with that of the acceptor. The maximum of the remaining weak fluorescence band of the donor is less than two per cent of the maximum of the fluorescence spectrum of the bichromophore.

d) The connection between absorption and emission spectra was examined in detail. The effective temperature which may be ordered to the acceptor and the bichromophore, respectively, was also established and it was generally found to be bit slightly different from the experimental temperature.

A perceptible change has been found in PT-CH₂-S-CH₂-DMP solved in cyclohexane. With this solution, a higher effective temperature corresponds to a higher exciting photon energy.

e) With a method reported by our institute, we determined the long-wavelength pure electron transition frequency ν_0 of the acceptor and of the acceptor-part of the bichromophore, by using the absorption and emission spectra of the materials concerned. The decay time of the fluorescence of the pure acceptor and of the bichromophoric solutions was calculated by using the volume of ν_0 and the absolute quantum yield, on basis of Strickler-Berg's formula. The decay times were also determined experimentally, with an accuracy of about two per cent; these showed a surprisingly good agreement with the calculated time. This agreement is all the more interesting, as the luminescence characteristics of the solutions of the bichromophoric materials do not correspond even approximately to the assumptions used for the derivation from Strickler-Berg's formula.

f) The yield of the donor and acceptor materials are approximately in agreement and the yield of the solution of the bichromophoric materials coincide approximately with these. The anti-Stokes yield dropping can be observed.

g) The fundamental polarisation spectra of the donor, acceptor and solutions of the bichromophoric materials were recorded. Statements have been taken concerning the orientation of the oscillators. Further examinations are required to decide what kind of connection is to be found between the direction of the oscillators and the spatial structure of molecules.

References

- [1] Leermakers, P. A., G. W. Byers, A. A. Lamola, G. S. Hammond: J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2670 (1963);
Latt, S. A., H. T. Cheung, E. R. Blout: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 995 (1965);
Speiser, S., R. Katraró, S. Welner, M. B. Rubin: Chem. Phys. Letters **61**, 199 (1979);
Getz, D., A. Ron, M. B. Rubin, S. Speiser: J. Phys. Chem. **84**, 768 (1980);
Zimmerman, H. E., T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt: J. Org. Chem. **45**, 3933 (1980).
- [2] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951;
Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. **17a**, 666 (1962); Dexter, D. L.: J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- [3] Schnepf, O., M. Levy: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 172 (1962);
Lamola, A. A., P. A. Leermakers, G. W. Byers, G. S. Hammond: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2322 (1965);
Breen, D. E., R. A. Keller: J. Amer. Soc. **90**, 1935 (1968);
Conrad, R. H., L. Brand: Biochemistry, **7**, 777 (1968).

- [4] Keller, R. A., L. J. Dolby: J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1293 (1969);
Rauh, R. D., T. R. Evans, P. A. Leermakers: J. Amer. Soc. **90**, 6897 (1968); **91**, 1868 (1969).
- [5] Keller, R. A.: J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1940 (1968); DeMember, J. R., N. Filipescu: J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6425 (1968);
Filipescu, N., J. R. DeMember, F. L. Minn: J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4169 (1969);
Laniola, A. A.: J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4786 (1969); [1].
- [6] Liphardt, B., W. Lüttke: Liebigs Ann. Chem. 1118 (1981).
- [7] Schäfer, F. P., Zs. Bor, W. Lüttke, B. Liphardt: Chem. Phys. Letters **56**, 455 (1978).
- [8] Weber, G., F. W. J. Teale: Trans. Faraday Soc., **54**, 640 (1958).
- [9] Hámori, I.: University doctoral dissertation, Szeged, 1980.
- [10] Melhuish, W. H.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A, **76A**, 547 (1972).
- [11] Budó, Á., I. Ketskémety: J. Chem. Phys. **25**, 595 (1956); Acta Phys. Hung. **7**, 207 (1957); Acta Phys. Hung., **14**, 167 (1962); Budó, Á., I. Ketskémety, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. **8**, 181 (1957); Lipsett, F. R.: Progr. Dielectrics **7**, 217 (1968).
- [12] Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz, R. A. Velapoldi: J. Res. Natl. Bur. Stand. A. **79A**, 1 (1975); Hilbert, M., Farkas, E.: this volume.
- [13] Gáti, L., I. Szalma: Acta Phys. et Chem. Szeged, **14**, 3 (1968).
- [14] Dombi, J., I. Ketskémety, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 15 (1964).
- [15] Ketskémety, I., J. Dombi, R. Horvai: Annalen der Physik **8**, 342 (1961).
- [16] Perrin, F.: J. Phys. Radium, **7**, 390 (1926); Levshin, V. L.: Fotoluminescentsia zhidkikh i tverdykh veshchestv, Gosudarstv. Izd. Moskva—Leningrad, 1951.
- [17] Kowski, Z., Kojtro, M. Alicka: Z. Naturforsch. **85a**, 1197 (1980).

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ТРАНСФЕР В БИХРОМОФОРНЫХ МОЛЕКУЛАХ

И. Кечкемети, Э. Фаркаш, Ж. Том и Л. Гати

Даны результаты изучения двух лазер-активных бихромофорных красителей. Были определены частоты переходов красителей между состояниями $S_0 \rightarrow S_1$ и их времена жизни. Были сняты спектры фундаментальной поляризации и определены углы между осцилляторами поглощения и испускания.

SOME NEW THERMODYNAMIC CONSIDERATIONS CONCERNING THE UPPER LIMIT OF PHOTOLUMINESCENCE ENERGY YIELD

I. KETSKEMÉTY and É. FARKAS

Institute of Experimental Physics, Attila József

University, Szeged, Hungary

(Received October 1, 1981)

As a result of the re-examination of previous thermodynamic considerations eight assumptions are set and whenever these are fulfilled an upper limit can be given for the luminescence energy yield of solutions in agreement with experimental data. The theoretical results are tested by experimental data obtained for the energy yield of rhodamine 6G solutions.

Introduction

1. There is a great deal of contraversion in the literature concerning the upper limit of photoluminescence energy yield η as a function of excitation frequency [1]. Based on an earlier work [2], a re-examination of the problem seemed to be worthwhile. As described in the present paper more exact and careful calculations have led to relations that will be checked by experimental data. This topic has gained particular interest since cooling accompanied with resonance fluorescence was reported for certain gases.

To obtain a lucid survey of this problem the present work will be confined to rigorously defined systems that represent a widely applied category of luminescing systems.

Theoretical Considerations

2. The following set of assumptions will be introduced.

(a) Any absorbed photon can yield at most a single luminescence photon.

(b) The intensity of photoluminescence is strictly proportional to the intensity of the exciting light.

(c) The sample is a solution that fills a sphere of r radius; r is larger than the wavelength λ of radiation by many orders of magnitude [3], so that light diffraction can be neglected. The sample solution is surrounded by a diathermanous medium of infinite size and identical refractive index n .

(d) For the coefficient of absorption α_ν and scattering β_ν of the luminescing solution and $r\alpha_\nu \ll 1$ and $\beta_\nu r \ll 1$ is fulfilled at any ν frequency.

(e) Since according to (b) the energy yield does not depend on the intensity of the exciting light, for the precise determination of the sample's temperature T and

the most advantageous application of the entropy law it is also assumed that the sample is exposed to uniform radiation from all directions, the spectrum of which is given in Fig. 1.

Throughout the present paper we shall follow the notions and units of Planck's monograph [3], i.e. with reference to Fig. 1, K_b denotes the specific intensity of the equilibrium radiation corresponding to temperature T ; K_0 and K_n refer to the specific intensity of the exciting light (at ν_e) and the compensating radiation (at ν_n , $\nu_e \gg \nu_n$), both being constant over the interval $\Delta\nu_e$ and $\Delta\nu_n$, respectively. This latter one compensates the warming or cooling of the sample and takes, thus, negative or positive values. It is also assumed that the following inequalities hold: $K_0 \ll K_b$, $K_n \ll K_b$; furthermore (f) $\alpha_{\nu_e} = \alpha_{\nu_n}$, and for ν_n values in the infrared the luminescence yield vanishes. Due to the presence of solvent this latter assumption is reasonable.

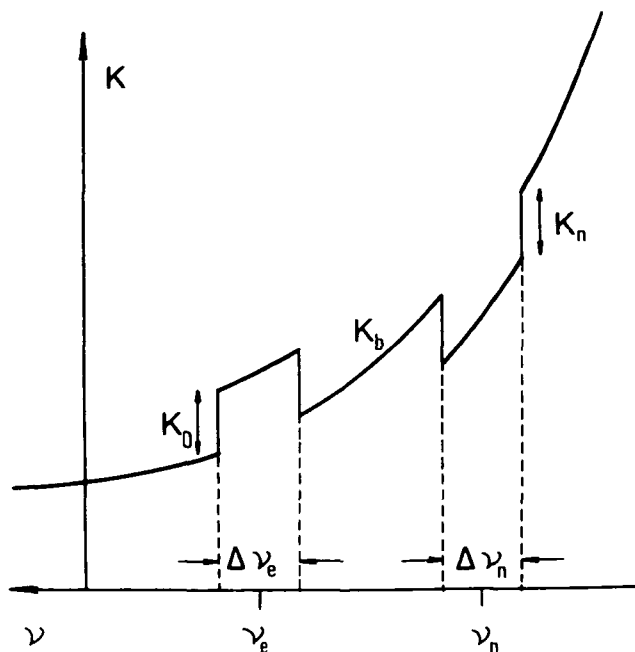


Fig. 1. The specific intensity of the radiation field in the sample

(g) During photoluminescence no chemical changes are brought about in the sample solution.

(h) In order to simplify the calculations below, it is assumed that the product of the exciting bandwidth $\Delta\nu_e$ and the normalized fluorescence spectrum $f(\nu)$ is negligible: $f(\nu_e)\Delta\nu_e \ll 1$, since $\int_0^\infty f(\nu)d\nu = 1$.

From the set of assumptions (a)–(g) it follows that the photoluminescence emitted from any volume element, having the energy spectrum $f(\nu)$, should be unpolarized

and have uniform specific intensity in all directions. In the limiting case of $K_0 \rightarrow 0$ (and $K_n \rightarrow 0$), the sample should return to the thermodynamic equilibrium.

3. When applying the entropy law for luminescing solutions, the following internal entropy changes (i.e. entropy productions inside the system) [4] are taken into account.

(A) The solution absorbs and scatters the incoming radiation, and the non-absorbed outgoing part of this radiation remains coherent with the incident beam.

(B) Due to the sample, photoluminescence and scattered radiation is superimposed onto the outgoing radiation. Apart from the above processes (A) and (B), no other processes should be taken into account. Re-absorption and secondary luminescence [5] can be neglected whenever assumption (d) is fulfilled.

4. As easily shown it is sufficient to analyze the entropy changes of the radiation field with respect to an arbitrarily chosen direction. In an earlier communication [2] we have arrived at the conclusion that the entropy changes of the radiation field inside a luminescing sample are not determined by the difference of incoming and outgoing entropy intensities (since this difference provides information about the surroundings of the sample). Instead, we derived a formula which includes, apart from K_b , the specific intensity of absorbed, scattered, and emitted radiations, but excludes that part of the exciting radiation, which traverses the sample unchanged.

Because α_v denotes the total absorption coefficient of the luminescing medium, it is useful to decompose this quantity according to the contribution of the dye α'_v and the solvent α''_v : $\alpha_v = \alpha'_v + \alpha''_v$. It should be noted that our earlier assumptions, namely $\alpha''_v = 0$, $\beta_v = 0$, will not be included into the present calculations. Furthermore as to the size of the sample (r) and its concentration, assumptions (c) and (d) set serious limitations, in the forthcoming calculations entropy changes due to processes (A) and (B) will be re-examined.

5. Apparently, in the above-defined conditions the emitted and scattered light of any volume element ΔV into the conical element $d\Omega$ can be considered as due to that part of the exciting radiation which passes that particular volume element in the conical element $d\Omega$. With tedious, although elementary algebra, it can be shown that for obtaining the internal production of entropy it is sufficient to calculate this quantity for ΔV and $d\Omega$. (In other words, the entropy changes can be written into product form, because the space coordinates are separable from the optical parameters and can, thus, be eliminated from the final formulae.)

Without affecting the generality of the results, ΔV will be taken to be a cube (of dimension a) as shown in Fig. 2, $d\Omega$ is defined as an infinitesimal solid angle. The luminescing solution in ΔV , that attenuates the linearly polarized exciting radiation (K_0) propagating along $d\Omega$, can be described by an optical device (Fig. 2) that fills the cube with a diathermanous medium (refractive index n). Additional features of this optical device are two black-body sides (f_1 and f_2 , Fig. 2), and a thin diathermanous plate d of $n + \Delta n$ refractive index. This diathermanous plate is constructed in such a way that it reflects part of K_0 towards f_1 which is equal to the absorption and scattering of the solution in the volume element ΔV . One part of process A, namely the attenuation of K_0 , can be divided into the following set of events:

- I. Partial reflection on plate d .
- II. f_2 absorbs radiation of K_b specific intensity and emits radiation of the same intensity.

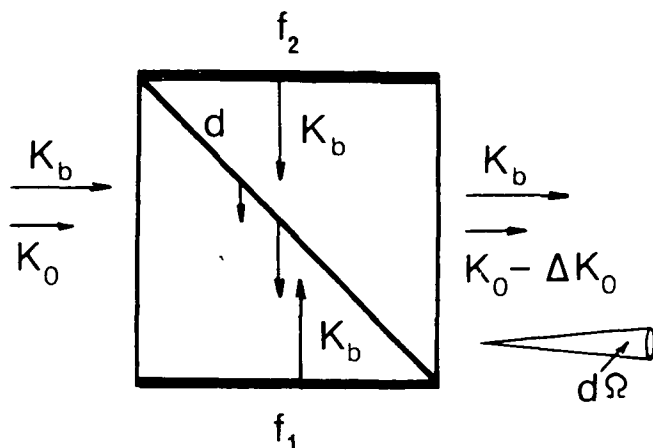


Fig. 2. Scheme of an optical device for modelling elementary processes in luminescing solutions.

III. Radiation enters the cube from its left side and leaves through its right side (Fig. 2).

None of these events are accompanied by internal entropy production.

IV. f_1 absorbs radiation of $K_b + \Delta K_0$ specific intensity and emits radiation of K_b specific intensity, giving rise thereby, with respect to the conical and surface element, to an entropy change (a decrease) of

$$\Delta L_1 = L(K_b) - L(K_b + \Delta K_0). \quad (1)$$

For definition of L the reader is referred to [3]. Eq. (1) expresses an interesting relation between the internal entropy production of the electromagnetic radiation field and the absorption (scattering processes *cf.* 4.§).

To the photoluminescence of K_1 and the light scattering of K_s specific intensity, the following intrinsic entropy change will be attributed (with respect to the conical and surface element)

$$\Delta L_2 = L(K_b + K_s + K_1) - L(K_b) \quad (2)$$

this latter equation can be derived straightforwardly without the model. Finally, the attenuation of the radiation, maintaining the sample temperature can be taken into account by writing on analogy of Eq. (1)

$$\Delta L_3 = L(K_b) - L(K_b + \Delta K_n). \quad (3)$$

The luminescence yield and scattering coefficient were taken vanishing in the $\Delta\nu_n$ interval.

6. For the expansion and integration for ν of Eqs. (1)–(3), the absorption coefficient of the solution is given as a sum of that of the dye (α'_ν) and the solvent (α''_ν); $\alpha_\nu = \alpha'_\nu + \alpha''_\nu$. Taking into account

$$\Delta K_0 = K_0 a(\alpha_{\nu_e} + \beta_{\nu_e}) = K'_a + K''_a + K_s \quad (4)$$

and using the following notations

$$K'_a = K_0 \alpha \alpha'_{v_e}, \quad K''_a = K_0 \alpha \alpha''_{v_e}, \quad K_s = K_0 \alpha \beta_{v_e}, \quad (5)$$

K_1 can be expressed with the photoluminescence parameters

$$K_1 = K'_a \Delta v_e \eta f(v). \quad (6)$$

In spite of the excitation, the temperature will be maintained providing

$$\Delta K_n \Delta v_n = K_n \alpha \alpha_{v_n} \Delta v_n = K'_a \Delta v_e (\eta - 1) - K''_a \Delta v_e \quad (7)$$

is fulfilled. From the above line of reasonings the rate of intrinsic entropy change for processes (A) and (B) is given as

$$\begin{aligned} d\dot{S} &= 2a^2 d\Omega \left\{ \int_{\Delta v_e} \Delta L_1 dv + \int_0^\infty \Delta L_2 dv + \int_{\Delta v_n} \Delta L_3 dv \right\} \approx \\ &\approx 2a^2 d\Omega \left\{ \Delta L_1 \Delta v_e + \int_0^\infty \Delta L_2 dv + \Delta L_3 \Delta v_n \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

with respect to ΔV and $d\Omega$. L_1 , L_2 , and L_3 contain $L(K_b + y)$ type of expressions¹ that can be expanded about K_b as

$$L(K_b + y) = L(K_b) + \frac{1}{T} y - \frac{kc^2}{h^2} v^{-4} y^2 \exp(hv/kT). \quad (9)$$

This expansion was carried to the second power of y , since y is assumed to be much smaller than the cavity radiation (cf. assumption (e)). New notations are k Boltzmann-constant, h Planck-constant, c light velocity in the medium. From Eqs. (8)—(9), $L(K_b)$ terms drop out, the first order terms cancel, and thus $d\dot{S}$ will be determined by the second order terms of the specific intensities. Among the second order terms any K_n^2 -containing term can be neglected, because $v_e \gg v_n$, and therefore we can write

$$\begin{aligned} d\dot{S} &= 2a^2 d\Omega (K_0 a)^2 \frac{kc^2}{h^2} \left\{ v_e^{-4} \exp(hv_e/kT) [\alpha'_{v_e}{}^2 + \alpha''_{v_e}{}^2 + \right. \\ &+ 2\alpha'_{v_e} \beta_{v_e} + 2\alpha'_{v_e} \alpha''_{v_e} + 2\beta_{v_e} \alpha''_{v_e} - \alpha'_{v_e} \beta_{v_e} \eta f(v_e) \Delta v_e] \Delta v_e - \\ &\left. - (\alpha'_{v_e} \eta \Delta v_e)^2 \int_0^\infty v^{-4} \exp(hv/kT) [f(v)]^2 dv \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

The entropy law requires that $d\dot{S}$ be always non-negative:

$$d\dot{S} \geq 0 \quad (11)$$

and when this inequality is written out in full the scaling factors, including K_0^2 , can be omitted. Furthermore, assumption (h), namely $f(v_e) \Delta v_e \ll 1$, guarantees that the $f(v_e) \Delta v_e$ -containing terms can be neglected with respect to those of containing

$$^1 L(K) = \frac{kv^2}{c^2} \left\{ \left(1 + \frac{c^2 K}{hv^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 K}{hv^3} \right) - \frac{c^2 K}{hv^3} \ln \frac{c^2 K}{hv^3} \right\}$$

$2\alpha'_{v_e}\beta_{v_e}$. Therefore, from Eqs. (10) and (11) we obtain for η , the energy yield, the following inequality:

$$\eta \cong \left\{ \frac{v_e^{-4} \exp(hv_e/kT)(\Delta v_e)^{-1}}{\int_0^\infty v^{-4} \exp(hv/kT)[f(v)]^2 dv} \left[\left(\frac{\alpha_{v_e}}{\alpha'_{v_e}} \right)^2 + 2 \frac{\alpha_{v_e}\beta_{v_e}}{\alpha'^2_{v_e}} \right] \right\}^{1/2} = l(v_e). \quad (12)$$

In the limiting case of $\alpha'_{v_e} = \alpha_{v_e}$ and $\beta_{v_e} = 0$, this expression will reduce to the simpler form previously found.

Conclusion

7. Because of assumptions (c) and (d), strictly speaking the obtained relation (Eq. (12)) can only be applied to very weakly absorbing, *i.e.* very dilute, luminescing solutions. (These assumptions guarantee namely that the dimension of the cube a is much larger than the radiation wavelength λ in the spectral region investigated.) However, by decreasing the dye concentration (c_M) the scattering coefficient of the solvent (β_{v_e}) may exceed the absorption coefficient of the dye (α'_{v_e}), so that for $c_M \rightarrow 0$ the expression $\alpha_{v_e}\beta_{v_e}/\alpha'^2_{v_e} \rightarrow \infty$, and thus $l(v_e)$ diverges. To verify Eq. (12) optimally high dye concentrations should be chosen, for which assumptions (c) and (d) are fulfilled. In the case of the ethanol solution of rhodamine 6G c_M is best kept around 10^{-6} M. At higher concentrations (*e.g.* 10^{-3} M) any upper limit $l(v_e)$ obtained for more dilute solutions equally well holds, because the energy yield, according to laboratory experiences as yet, decreases with increasing concentration in similar conditions.

Another point to be noted is that with increasing Δv_e $l(v_e)$ decreases and therefore the entropy law could be used more advantageously for larger Δv_e . In this instance, however, assumption (h) breaks down and $l(v_e)$ takes a more complicated form. According to numerical calculations the upper limit has its lowest value for $\Delta v_e \approx 10^{13}$ Hz at any frequency.

An analysis of this inequality (Eq. (12)) suggests that the entropy law does not exclude the possibility that the energy yield exceeds unity. This is best illustrated by writing Eq. (12) into the following form, assuming $\beta_{v_e} = 0$ and $\alpha''_{v_e} = 0$,

$$\eta \cong \sqrt{\frac{\Delta v_f}{\Delta v_e}} \frac{v_f^2}{v_e^2} \exp[h(v_e - v_f)/2kT]. \quad (13)$$

The meaning of the new notations can be given as follows. The integral in Eq. (12) is replaced by $v_f^{-4} \exp(hv_f/kT)f(v_f)$ and $f(v_f)$ by $1/\Delta v_f$ (v_f is near to the frequency of the maximum of the emission spectrum. Δv_f the approximate half width of the fluorescence spectrum.) As seen from Eq. (12) whenever $\Delta v_f > \Delta v_e$ and $v_e \cong v_f$ hold, η may well exceed unity.

The main conclusion of the present paper is that whenever the above given set of assumptions (a) through (h) is fulfilled, an upper limit can be found for the energy yield by calculating Eq. (12). As shown below with the example of rhodamine 6G, this upper limit levels off rapidly in the anti-Stokes region with increasing exciting wavelength, providing the luminescence spectrum is independent of v_e .

Experimental

8. To estimate upper limits on the basis of Eq. (12), we measured the absorption and emission spectrum of rhodamine 6G, a dye of nearly unity quantum yield, and calculated its absolute quantum and energy yield as a function of wavelength. A particular reason for our choice of rhodamine 6G was that previous investigators arrived at the conclusion that its energy yield might exceed unity [6]. This conclusion was based on the assumption that the quantum yield of rhodamine 6G might not decrease significantly from unity when it is excited at lower frequencies than the average frequency of its fluorescence. It should be noted that the above-mentioned authors did not measure energy yields higher than unity, but extrapolated experimental data obtained for carefully purified dyes and extremely diluted solutions.

As solvents the azeotropic mixture of ethanol and water, and water were used. We found absolute ethanol to be less appropriate solvent, particularly in the case of very dilute solutions. The scattering (β_v) and absorption (α_v'') coefficient of the solvents were determined using the data of ref. [7]. Since water has considerably higher absorption coefficient than ethanol, it is assumed that $\alpha_v'' = 0.04 \alpha_{H_2O}''$ approximately holds.

Rhodamine 6G was obtained from Merck (West Germany) and chromatographically purified; all solvents used were bidistilled.

The absorption spectra of the solutions were measured with a Zeiss PMQ 3 spectrophotometer, if necessary utilizing special technique which allows the determination of very small absorption coefficients precisely [8]. The emission spectra and the wavelength dependence of the energy yield were measured with a Perkin—Elmer MPF 44 A fluorimeter.

Absolute energy yields were measured as described in ref. [9]. In each experiment the effect of secondary luminescence was negligible. Dye concentrations ranged between 1×10^{-5} and 5×10^{-7} M.

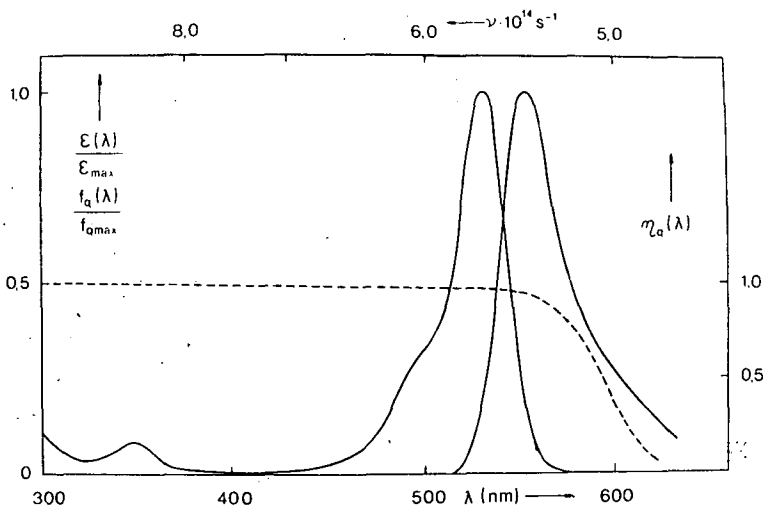


Fig. 3. Absorption and emission spectrum, and quantum yield of the ethanol solution of rhodamine 6G

The absorption spectrum, the fluorescence quantum-spectrum, and the wavelength dependence of the absolute quantum yield of rhodamine 6G in 96% (v/v) ethanol are shown in Fig. 3. In aqueous solution the fluorescence spectrum was almost identical with that in ethanol, whereas the absorption maximum was blue-shifted by about 5 nm, and therefore the onset of quantum yield decrease was also blue-shifted. The maximum value of the quantum yield for rhodamine 6G in ethanol and water is $\eta_{q\max}=0.98$ and 0.94, respectively.

9. To illustrate how Eq. (12) depends on the absorption and scattering coefficient of the solvent, $l(\nu_e)$ was calculated using the experimental data obtained for a series of ethanol solutions of rhodamine 6G (Fig. 4a). The concentration of the solu-

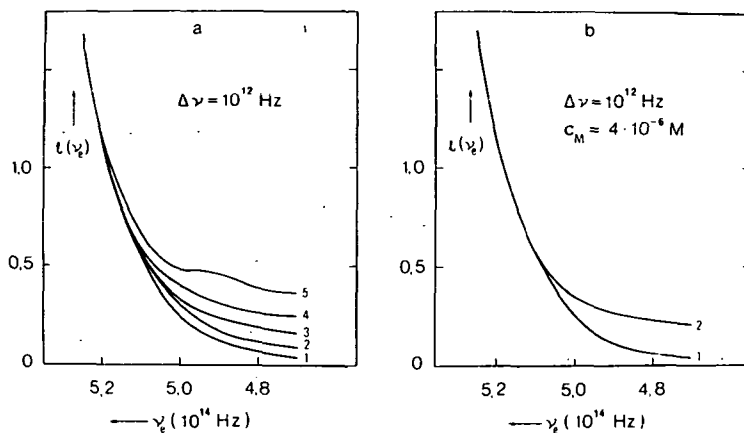


Fig. 4. Calculated limit functions $l(\nu_e)$ for ethanol solutions of rhodamine 6G.

a) Concentrations: (1) 1×10^{-4} M, (2) 2×10^{-5} M, (3) 5×10^{-6} M, (4) 3×10^{-6} M, (5) 2×10^{-6} M.

b) The contribution of scattering ($\alpha''_s \neq 0$ and $\beta_s = 0$, curve (1)) and solvent absorption ($\alpha''_s = 0$ and $\beta_s \neq 0$, curve (2)) to $l(\nu_e)$

tions, cf. curves (1) through (5) in Fig. 4a, was 1×10^{-4} , 2×10^{-5} , 5×10^{-6} , 3×10^{-6} , and 2×10^{-6} M, respectively. As apparent from this set of curves, with decreasing dye concentration $l(\nu_e)$ significantly increases due to solvent absorption and scattering, in the low frequency region. In the case of 10^{-7} M $l(\nu_e)$ amounts to approximately 1 in the studied frequency region. Solvent absorption gives a larger contribution to $l(\nu_e)$ than scattering in 96% (v/v) ethanol. This is shown in Fig. 4b where curves (1) and (2) were calculated for $\alpha''_s \neq 0$, $\beta_s = 0$ and $\alpha''_s = 0$, $\beta_s \neq 0$, respectively.

Representative $l(\nu_e)$ plots for aqueous solutions are shown in Fig. 5. Curve (1) corresponds to the condition $\beta_s = 0$ and $\alpha''_s = 0$; whereas curves (2) through (5) correspond to dye concentrations of 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , 2.5×10^{-5} and 1×10^{-5} M, respectively. For calculating curves (2) through (5), the experimentally observed β_s and α''_s values were inserted into Eq. (12). Because of the relatively large absorption coefficient of water (10^{-3} cm^{-1}) the effect of solvent absorption (α''_s) is apparent in even high concentrations. ($c_M > 5 \times 10^{-5}$ M). The maximum at 5×10^{14} Hz (Fig. 5, curve (5)) is due to steeply increasing water absorption in this frequency region.

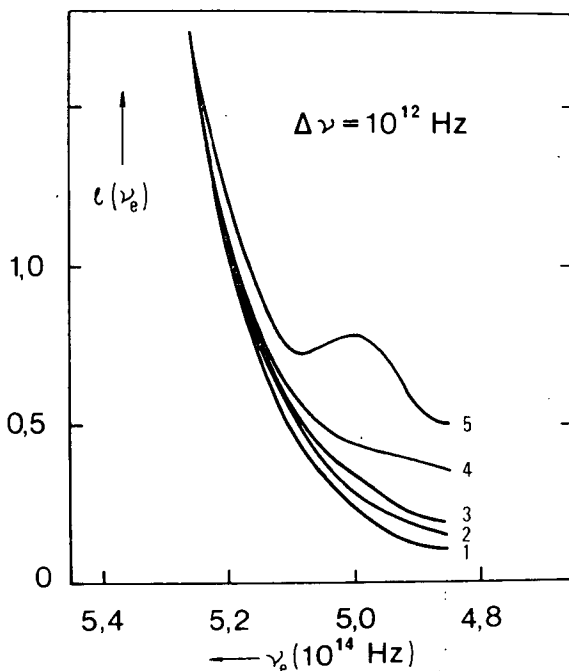


Fig. 5. Calculated limit functions $l(v_e)$ for aqueous solutions of rhodamine 6G. (1) $\alpha''_{v_e}=0$; $\beta_{v_e}=0$; in the cases (2—5) the concentrations: (2) 1×10^{-4} M, (3) 5×10^{-5} M, (4) 2.5×10^{-5} M, (5) 1×10^{-5} M

The experimentally measured energy yield and the calculated $l(v_e)$ function, that sets an upper limit to the energy yield, is shown in Figs. 6 and 7 for ethanol and aqueous solution, respectively. For the sake of completeness the limit $l_1(v_e)$ set by assumption (a), is also given as calculated from the formula $l_1(v_e) = \eta_{q \max} \frac{\bar{\nu}_f}{\nu_f}$. ($\bar{\nu}_f$ is the average fluorescence frequency.) In the first case (Fig. 6) $l(v_e)$ was calculated for 2×10^{-6} M concentration, whereas in the latter one (Fig. 7) both α''_{v_e} and β_{v_e} was set to zero.

10. Summing up we conclude that the $l(v_e)$ limit-function, which was derived from the entropy law, requires the decrease of the energy yield in the anti-Stokes region in each investigated case, and especially in the spectral region where $l_1(v_e) > 1$ is. Our experimental data, in agreement with theory, demonstrate the leveling off of the energy yield in the anti-Stokes region.

However, it is worth mentioning that the energy yield of a solution (η_0) always levels off faster than that of the dye (η) due to solvent absorption and scattering; $\eta_0 = \eta \frac{\alpha'_{v_e}}{\alpha_{v_e}}$. Thus, in real diluted solutions it is anticipated that the energy yield will be well below this upper limit, and so cooling of luminescing solutions by inducing anti-Stokes radiation can hardly be achieved.

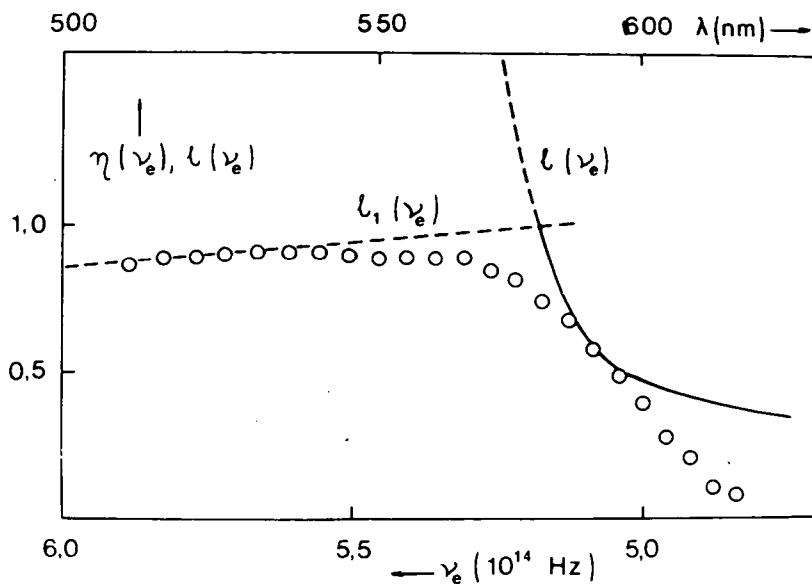


Fig. 6. The energy yield of rhodamine 6G in ethanol and the limit functions $l(\nu_e)$ and $l_1(\nu_e)$

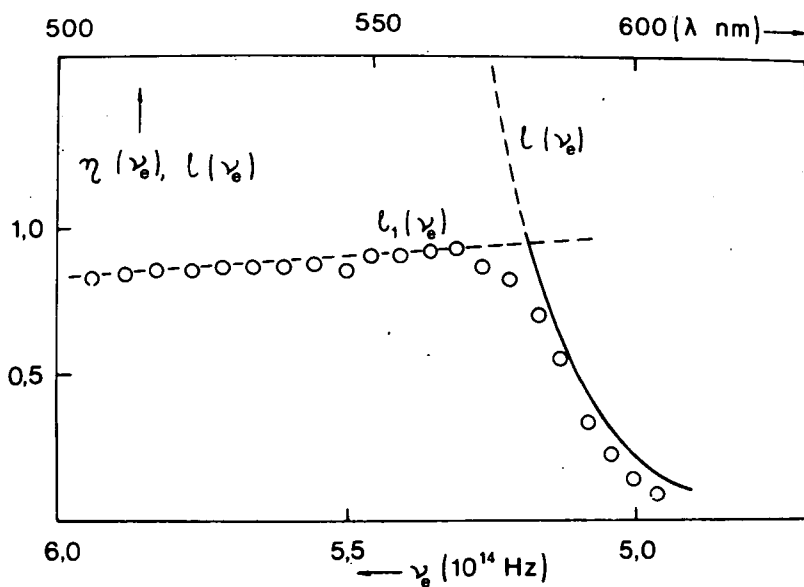


Fig. 7. The energy yield of rhodamine 6G in water and the limit functions $l(\nu_e)$ and $l_1(\nu_e)$

Finally, we have to comment on the set of assumptions introduced in 2. Those proved to be most powerful in studying the fluorescence of solutions, but cannot be applied in their present form to the luminescence of vapours and gases [10]. The generalization of these results obtained for solutions is intensively investigated by the present authors.

Acknowledgement

The authors are indebted to Prof. Dr. I. Gyarmati for helpful discussions. They gratefully thank Ildikó Hámori for valuable help in measurements and numerical calculations.

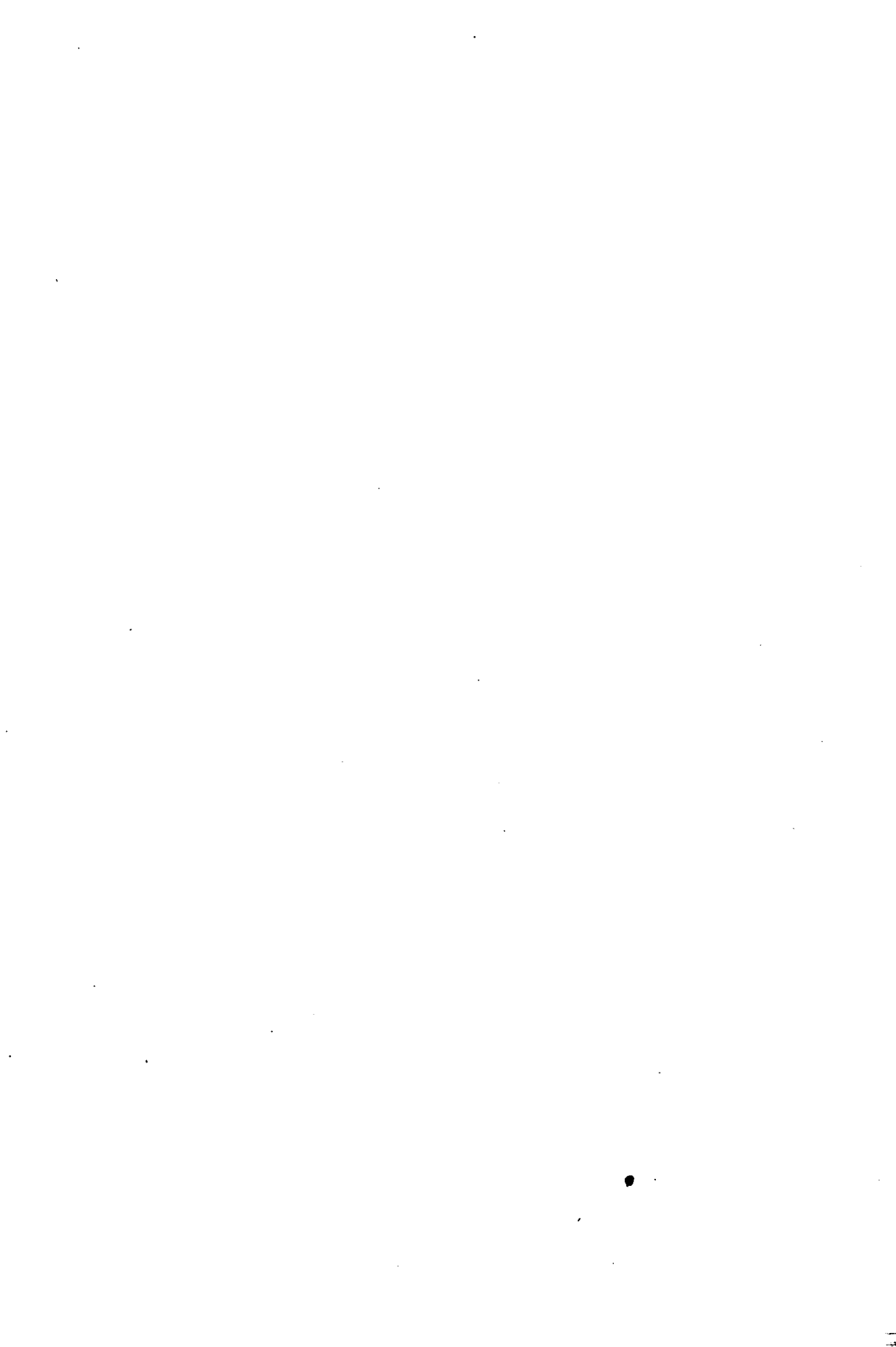
References

- [1] Vavilov, S.: J. Phys. USSR **9**, 68 (1945); Pringsheim, P.: J. Phys. USSR **10**, 495 (1946); Vavilov, S.: J. Phys. USSR **10**, 499 (1946); Landau, L.: J. Phys. USSR **10**, 503 (1946); Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Pol. **26**, 385 (1964); Mazurenko, Yu.: Optika i Spektrosk. **18**, 49 (1965); Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged, **11**, 77 (1965); Glowacki, I.: Acta Phys. Pol. **32**, 767 (1967); Ketskeméty, I., E. Farkas: Acta Phys. et Chem. Szeged, **16**, 77 (1970).
- [2] Budó, A., I. Ketskeméty: Proceedings of the International Conference on Luminescence 1966 p. 245—249.
- [3] Planck, M.: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1966; Ann. Phys. **1**, 69 (1900).
- [4] Prigogine, I.: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Publishers, Inc., New York 1952; Prigogine, I., R. Defay: Chemical Thermodynamics, Longmans Green and Co., London, New York, Toronto. 1954; De Groot, S. R.: Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1963; Gyarmati, I.: Non-equilibrium Thermodynamics, Field Theory and Variational Principles, Springer, Berlin—New York 1970.
- [5] Budó, A., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Chem. Szeged, **3**, 3 (1957); Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. **14**, 167 (1962).
- [6] Erickson, L. E.: J. Luminescence **5**, 1 (1972); Jain, R. K., C. Hu, T. K. Gustafson, S. S. Elliot, M. S. Chang: J. Appl. Phys. **44**, 3157 (1973).
- [7] Tom, A. C., C. K. N. Patel: Appl. Opt. **18**, 3348 (1979); Fabelinskii, I. L., Trudy FIAN USSR **9**, 183 (1958).
- [8] Ketskeméty, I., L. Kozma, E. Farkas: Zh. Prikl. Spektrosk. USSR **15**, 909 (1971).
- [9] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, **7**, 17 (1961).
- [10] Letokhov, V. S., V. G. Minogin, E. D. Pavlik: Opt. Commun. **19**, 72 (1976); Hänsch, T. W., A. E. Schawlow: Opt. Commun. **13**, 63 (1975); Djeu, N.: Opt. Commun. **26**, 355 (1987).

НЕСКОЛЬКО НОВЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООБРАЖЕНИЙ ОТНОСИТЕЛЬНО ВЫСШЕЙ ГРАНИЦЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВЫХОДА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

И. Кечкемети и Э. Фаркаш

В результате критического рассмотрения ранее опубликованных термодинамических соображений удалось выделить восемь условий при выполнении которых может быть числена высшая граница выхода фотолюминесценции растворов, что согласуется с экспериментальными данными. Теоретические результаты сравниваются с экспериментально полученными значениями выхода для растворов родамина 6 Ж.



DETERMINATION OF THE DEGREE OF POLARIZATION OF FLUORESCENCE WITH A POLARIZATION FILTER EFFICIENT OVER A WIDE WAVELENGTH RANGE

by

M. HILBERT and É. FARKAS

Institute of Experimental Physics, Attila József University
Szeged, Hungary

(Received November 5, 1981)

E. D. CEHELNIK et al. published a paper in 1975, where the sources of error involved in the measurement of fluorescence and in the determination of the degree of polarization are dealt with in detail. Considering the fact that the procedure described cannot be applied unless comparatively expensive polarizing prisms are used and almost all of the instruments available through trade channels are equipped with polarization filters, the modification of the correction procedure has seemed advisable to take into account the extinction ratio of polarization filters, which is generally far from negligible. We have succeeded in giving the correction formula for the degree of polarization as well as for the emission anisotropy; these formulae express parameters definable with precision, such as the ratio of polarization of the exciting light, the extinction ratio of the polaroid and the sensitivity to polarization of the detector.

Introduction

E. D. CEHELNIK et al. [1] dealt in a paper published in 1975 in detail with the sources of error involved in fluorescence measurements and found that the measured intensities of fluorescence are considerably affected by the emission anisotropy of the material under investigation, the direction of detection, the degree of polarization of the exciting light, as well as the dependence on polarization of the detection system. Also, they supplied the correction formulae in terms of which the degree of polarization of the sample can be calculated by measuring the proper intensity and with full knowledge of the polarization properties of the exciting and detection systems.

Considering the fact the procedure described cannot be applied over a wide wavelength range unless some comparatively expensive polarizing prisms are used; and as almost all of the instruments available through trade channels are equipped with filters, it seems advisable to modify the correction procedure described in [1], in order to take into account the extinction ratio of the polarization filters, being far from neglectable in most cases.

Theory

The notations of a part of the quantities involved in dealing with the subject are shown in Fig. 1. The exciting light falling to sample M and passing through monochromator Mo and polarization filter P_1 is not completely polarized; for this reason, it seems expedient to split this beam into two incoherent plane-polarized components with horizontal and vertical electric vectors and with photon flux densities $S^{V'}$ and $S^{H'}$. The beam emitted from the sample for detection has also to be split into components with intensities I_V and I_H , these components, having passed through polarization filter P_2 , are denoted by $I_{V''}$ and $I_{H''}$ in a vertical polaroid position, by $I_{V'}$ and $I_{H'}$ in a horizontal position, and the signals detected with D are denoted by R_V and $R_{H'}$, respectively.

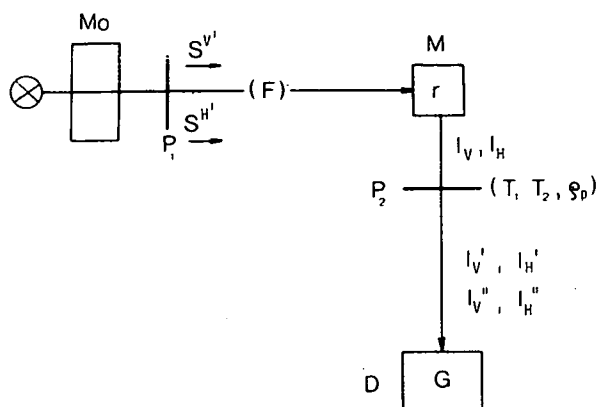


Fig. 1. Principal diagram
 o experimental arrangement with the required notations

In addition to these notations, the following quantities and functions are used.

a) Let F be the polarization ratio of the exciting light falling to the sample:

$$F = \frac{S^{V'}}{S^{H'}} \quad (1)$$

b) To characterize the polarization filter; the extinction ratio

$$e = \frac{T_2}{T_1} \quad (2)$$

is given, as a rule, where T_1 and T_2 denote the principal transmittance to the plane-polarized-light with electric vectors parallel as well as perpendicular to the direction of polarization.

c) The emitted beam can be well characterized by emission anisotropy r , closely related to the structure of the molecule as defined by A. JABLONSKY [2], and by

the average emission effect cross section τ . In terms of Eqs. (16 (a—d)) of [1]:

$$I_V = \frac{1}{3} k S^{V'} \tau (1 + 2r) + \frac{1}{3} k S^{H'} \tau (1 - r), \quad (3)$$

and

$$I_H = \frac{1}{3} k \tau (1 - r) (S^{V'} + S^{H'}),$$

where k is a constant.

d) The sensitivity to polarization G of the detection system is

$$G = \frac{T_V}{T_H}, \quad (4)$$

where the sensitivity of the detector to vertically and horizontally polarized light is denoted by T_V and T_H , respectively.

When measuring the degree of polarization, the direction of polarization of the polarizer P_1 is vertical, let R_V and R_H be the recorded signals for the horizontal and vertical positions of polarizer P_2 , which can be expressed in terms of the quantities introduced as follows:

$$R_V = T_V I_{V'} + T_H I_{H'} = T_V T_1 I_V + T_H T_2 I_H, \quad (5)$$

$$R_H = T_V I_{V''} + T_H I_{H''} = T_V T_2 I_V + T_H T_1 I_H. \quad (6)$$

In terms of Eqs. (3), (5), (6)

$$r = \frac{(G\varrho + 1)x - (G + \varrho)}{G \frac{2F-1}{F+1} - \varrho - x \left(\frac{2F-1}{F+1} G\varrho - 1 \right)} \quad (7)$$

each quantity, to be found on the right of the above form obtained for emission anisotropy, can be measured: where $x = \frac{R_V}{R_H}$ is the quotient of the signals recorded. As the well-known connection

$$p = \frac{3r}{2+r} \quad (8)$$

between the degree of polarization and emission anisotropy is a function of excitation by vertical polarization and of a viewing angle perpendicular to the direction of the exciting beam, the degree of polarization can also be stressed by the above quantities as follows:

$$p = \frac{(\varrho G + 1)x - (\varrho + G)}{(1 - \varrho G\Phi)x + (G\Phi - \varrho)}, \quad (9)$$

where

$$3\Phi = 2 \frac{2F-1}{F+1} - 1. \quad (10)$$

As an accurate evaluation can be given for ϱ , G , Φ , through successive measurements for calibration, the degree of polarization can be calculated quite easily by making use of the measurement for x .

Experimental procedures

The possibilities of determining ϱ , G , and Φ are treated below.

A) The extinction ratio ϱ proper to the polaroid can be given by using one of the methods described in handbook [3]. The measurement can be carried out more easily if we have got a second polarizer; for this purpose, good quality prism polarizer may be used. If we have a prism polarizer like this at our disposal, functions T_1 and T_2 can be given for the polarization filter, with the aid of plane-polarized light emitted by the prism and with an equipment for measuring transmittance. The functions ϱ , T_1 , T_2 of the filters employed by us are shown in Fig. 2.

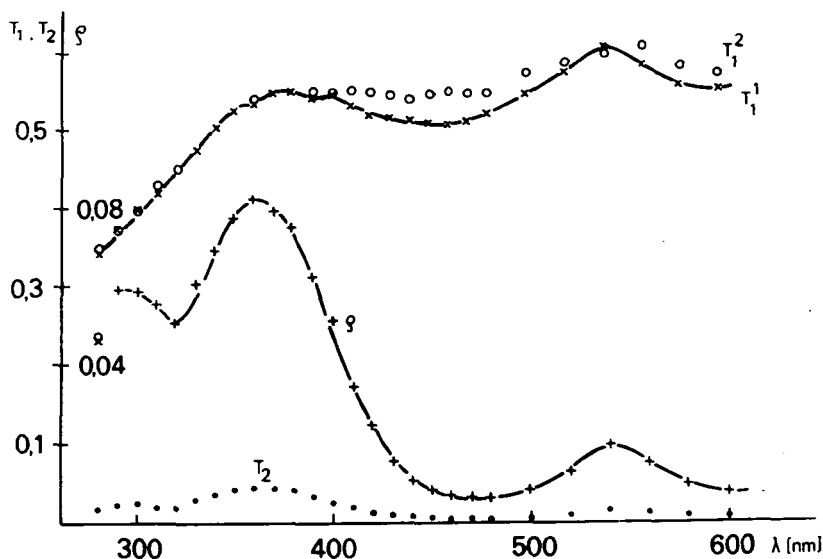


Fig. 2. Characteristic functions of the polaroids of Perkin-Elmer MPF 44 A

B) The sensitivity of detector G_2 to polarization is used to characterize the detector; this sensitivity, in terms of Eq. (4) is the quotient of the sensitivity of the detector to vertically and horizontally polarized light. Fig. 3 illustrates the principal arrangement of the measurement made to determine G with the aid of a polarization filter.

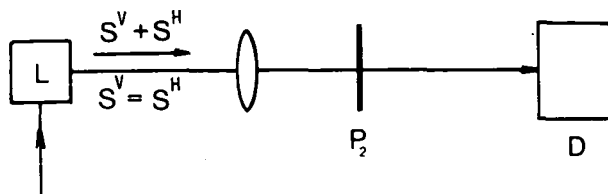


Fig. 3. Principal diagram of the experimental arrangement used for determining the sensitivity to polarization of the detector

Depolarized light was focused on the polarization filter. This light can be produced by using a fluorescent material, polarized but to a low degree, such as a solution of quinine sulfate, excited by light with a horizontal electric vector. The signal recorded in the vertical position of polaroid P_2 is denoted by R_V , that in the horizontal position by R_H , and their quotient by ω . In this instance

$$R_V = T_V T_1 S^V + T_H T_2 S^H, \quad (11)$$

$$R_H = T_H T_1 S^H + T_V T_2 S^V.$$

Owing to excitation by unpolarized light $S^V = S^H$, for this reason

$$\omega = \frac{G + \varrho}{1 + G\varrho}, \quad \text{as well as} \quad G = \frac{\omega - \varrho}{1 - \omega\varrho} \quad (12)$$

expressions are derived; starting from these, G can be calculated from the readings of ω and ϱ .

C) Quantity is interpreted in terms of Eq. (10), this provides information about the polarization of the exciting light falling to the sample by expressing F . F the ratio of polarization of the light falling to the sample, *i.e.*

$$F = \frac{S^{V'}}{S^{H'}} = \frac{T_1 S^V}{T_2 S^H} = \frac{1}{\varrho} \frac{S^V}{S^H} = \frac{f}{\varrho}, \quad (13)$$

where $f = \frac{S^V}{S^H}$ is the ratio of polarization of the light emerging from the monochromator. The experimental arrangement shown in Fig. 4 have been used to express F ,

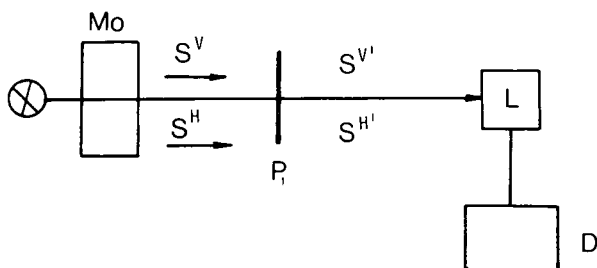


Fig. 4. Principal diagram of the experimental arrangement used for determining the ratio of polarization of exciting light emerging from monochromator Mo

where L is an unpolarized luminescent solution emitting fluorescence, which forms with the detector a detection system insensitive to polarization. Denoting the detector by R^V in the vertical position of polaroid P_1 , and by R^H in the horizontal position, form

$$\frac{R^V}{R^H} = \frac{k'(S^{V'} + S^{H'})}{k'(S^{V''} + S^{H''})} = \frac{T_1 S^V + T_2 S^H}{T_2 S^V + T_1 S^H} \quad (14)$$

is found to express the quotient of the two signs, this leads to

$$f = \frac{1 - \frac{R^V}{R^H}}{\frac{R^V}{R^H} - 1}, \quad (15)$$

where ϱ and $\frac{R^V}{R^H}$ are readings of measurement. Functions Φ and G , with respect to the equipment used by us, are shown in Fig. 5.

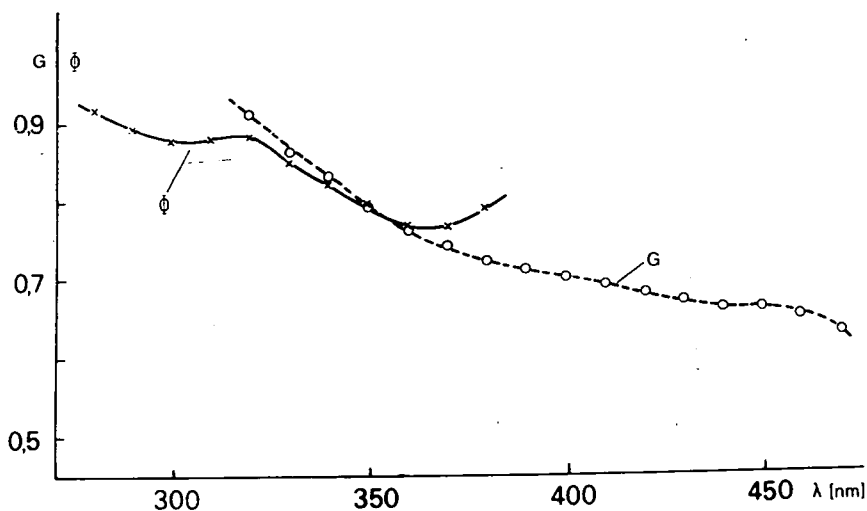


Fig. 5. Functions Φ and G characteristic of the Perkin-Elmer MPF 44 A equipment

Results

The importance of the correction procedure described above will be illustrated by particular instances. The measurements were made by a Perkin-Elmer 44 A spectrometer, and the readings for a bichromophoric dye PT-CH₂-DMP, para-phenylene-bis (5-phenyl-4-methyl)-4'-terphenyl(-2-oxazole) are listed in Table I. At

Table I

C (M)	Solvent	λ_{ex} (nm)	Φ	p_m	p	error (%)
$5 \cdot 10^{-6}$	60% glycerol 40% methanol	290	0.891	0.309	0.341	10
$1 \cdot 10^{-5}$	dioxane	280	0.918	-0.017	-0.026	38
		330	0.846	0.104	0.107	3

wavelength $\lambda_m = 425$ nm, where the observations were carried out, $q = 0.0173$ and $G = 0.681$. The readings tabulated imply that the error in p_m calculated without correction (taking into account the sensitivity to polarization of the detector) is a function of the degree of polarization as well as of exciting wavelength λ_{ex} . The absolute value of the corrected polarization degree p tends to be higher than p_m .

The significance of the above correction procedure is also shown by the reading obtained by determining the fundamental polarization value of *p*-phenylene-bis-(5-phenyl-4-methyl-2-oxazole), (dimethyl-POPOP). The fundamental polarization value given in terms of Perrin and Levshin's equation has been found to be $P_0 = 0.47$, derived from corrected values, while p_m readings, interpreted as above, do not allow for this quantity more than 0.34. The linear functions we are supposed to derive from Perrin and Levshin's equation are shown in Fig. 6.

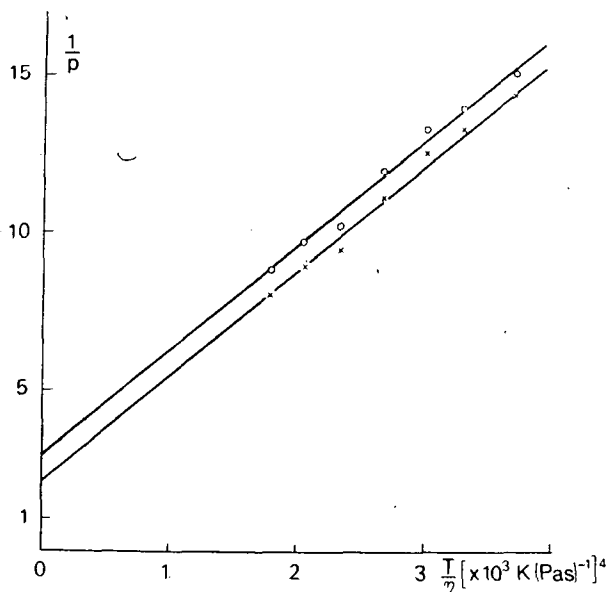


Fig. 6. Functions for determining the fundamental polarization value. The values derived from the corrected degrees of polarization are denoted by x , those derived from p_m are denoted by o , the solid lines are connected to the readings by the least squares method

To conclude, we should like to observe that, for measuring the degree of polarization with polarization filters efficient over a wide wavelength range, we gave the correction formula — for emission anisotropy and for the degree of polarization; these formulae take into account the parameters which can be recorded with precision by the above-described experimental procedure.

References

- [1] *Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz and R. A. Velapold*: J. Res. Nat. Bur. Stand. 79A, 1 (1975).
- [2] *Jablonski, A.*: Acta Phys. Polon. 16, 471 (1957).
- [3] Handbook of Optics Ed.: W. G. Driscoll, McGraw-Hill Book Co., New York, (1978).
- [4] *Förster, T.*: Fluoreszenz Organischer Verbindungen. Vandenhoeck Ruprecht, Göttingen, p. 169 (1951).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ
ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФИЛЬТРА ШИРОКОГО ДИАПАЗОНА

М. Хилберт и Е. Фаркас

Цехелник и его сотрудники в 1975 г. сообщили о возможных ошибках в измерении степени поляризации. Исходя из того, что описанный способ используется только с помощью дорогостоящих поляризационных призм, а коммерческие приборы снабжены поляризационными фильтрами, явилось целесообразным введение коррекционного метода, содержащего в себе пренебрегаемую долю отношения экстинкции. Нам удалось построить коррекционную формулу для степени поляризации и анизотропии излучения, в которых отношение поляризации определяется точно, а отношение экстинкции и поляризационная чувствительность детектора выступают как параметры.

STRUCTURES OF SALICYLALDIMINE COPPER(II) COMPLEXES

by

J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 28th September 1981)

The stereochemistry of copper(II) chelates of salicylideneanilines has been discussed on the basis of the spectral, magnetic and dielectric properties. It has been concluded that (a) all complexes containing sterically inactive donor sets are planar and (b) complexes containing sterically active donor sets are either distorted planar or pseudo-tetrahedral.

The copper(II) ion forms complexes with coordination numbers four, five and six, but variation of each structure occurs through bond length or bond angle distortion [1—5].

The copper(II) Schiff base complexes are generally four-coordinated, but six-coordination, and in coordinating solvents five-coordination also occur fairly frequently. Whether or not the four-coordinated Cu(II) complexes are able to bind an additional molecule(s) (*e.g.* pyridine) to form a complex with a coordination number exceeding four is considered to be governed mainly by the (a) electronic and (b) steric factors. When there is no steric hindrance, the stronger ligand field will favour the square-planar configuration; however, the nature of the Cu-L bond (*e.g.* π -character) also plays an important role. Even when the ligand field is not very strong, the complex often favours the square-planar configuration over the octahedral one, if π -bonding is involved in the Cu-L bond.

The modes of splitting of the five-fold degenerate 3d orbitals by crystal-fields of octahedral, tetrahedral, square-planar and bipyramidal symmetries [6—11] and the visible spectra of copper(II) complexes are now well understood, but the effect of lower symmetry is less clear. In the spectra of these Schiff base chelates three types of transitions may be observed: (a) pure d—d transitions, (b) charge-transfer transitions and (c) internal ligand transitions. In this work we discuss only the ligand-field bands which generally appear at around 14—16 kK. Unfortunately, these spectra say nothing about the ground state and the one-electron orbital sequence.

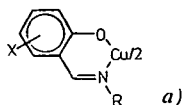
The magnetic properties of octahedral Cu(II) complexes follow the relationship $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{s.o.}}(1 - 2\lambda/\Delta)$ [12—15]; the moments are independent of temperature and lie in the range 1.9—2.0 B.M. If a planar complex is considered, then the properties will be represented by the equation $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{s.o.}}(1 - \alpha\lambda/\Delta)$. Δ is the energy separation between the non-degenerate ground term ${}^2B_{1g}$ and the components of the ${}^2T_{2g}$ term; the μ_{eff} values range between 1.8 and 1.9 B. M. [16]. For a tetrahedral arrangement the degenerate ground state 2T_2 is split by spin-orbit interaction; the magnetic moments show a temperature-dependence and lie at about 2.2 B.M. Distortion from

tetrahedral geometry leads to a decrease in the temperature-dependence of the moment and reduces the magnetic moment [e. g. 14—17].

In the present work copper(II) complexes with salicylaldimines are discussed on the basis of their magnetic, dielectric and spectral properties.

Cu[XSAL-N-alkyl]₂ type complexes

Table I shows the magnetic and dipole moment values of several N-alkyl derivatives (a). The magnetic moments of the N-n-alkyl derivatives undergo practically



no change when the solids are dissolved in benzene or in other inert solvents, which indicates that these copper(II) chelates do not assume a tetrahedral structure when dissolved.

Table I

Magnetic and dipole moments of Cu[XHSAL-NR]₂ type complexes

R =	X =	μ_{eff}	$\mu(\text{D})^{[20]}$	Conf.
CH ₃	H	1.84 ^[16]	1.70	S
C ₂ H ₅	H	1.85 ^[16]	2.16	
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	1.86 ^[16]	1.77	S
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	1.90 ^[20]	2.72	T
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	1.85 ^[16]	1.86	S
<i>s</i> -C ₄ H ₉	H	1.91 ^[20]	2.70	T
<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	1.91 ^[20]	3.38	T
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	H	1.85 ^[16]	1.78	S
<i>i</i> -C ₃ H ₇	5-Cl	1.84 ^[20]	3.01	S
<i>t</i> -C ₄ H ₉	3-Cl	1.92 ^[20]	4.24	T
<i>t</i> -C ₄ H ₉	5-Cl	1.91 ^[20]	4.20	T

S: square-planar; T: tetrahedral

The polarity increases in the order *n*-C₃H₇ < *i*-C₃H₇ < *t*-C₄H₉, indicating that the departure from the *trans*-planar configuration increases with increasing bulkiness of the alkyl groups. The dipole moment values are generally higher than those of the corresponding Ni(II) complexes [18], which can be considered as due to the existence of unsymmetrical forms in solution.

The absorption spectra of the Cu[HSAL-N-*n*-alkyl]₂ type complexes show a single crystal-field band at ca. 16.5 kK, which probably contains several transitions; there is also a shoulder at 22 kK [19—22]. This band can be considered as due to forbidden crystal-field transitions between the 3d levels. These *trans*-planar complexes exhibit almost identical spectra in the crystalline state (Fig. 1) and in inert solvents (Fig. 2), regardless of the number of carbon atoms in the alkyl groups.

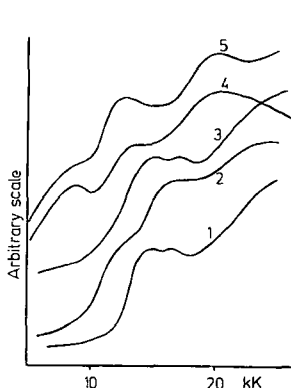


Fig. 1. Reflection spectra of copper(II) chelates.

- 1: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-CH}_3]_2$;
- 2: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5]_2$;
- 3: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$;
- 4: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$;
- 5: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9]_2$.

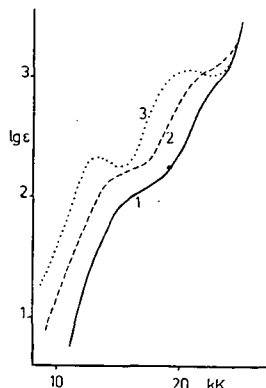


Fig. 2. Electronic spectra of CHCl_3 solutions.

- 1: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-CH}_3]_2$;
- 2: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$;
- 3: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9]_2$.

Both as solids and in solution, the pseudo-tetrahedral complexes have bands at 8.5, 13.5 and 21 kK. For a truly tetrahedral Cu(II) complex, the crystal field theory predicts only one transition ${}^2T_2 \leftarrow {}^2E$ [23], but FURLANI and MORPURGO [24] have shown that flattening of the coordination tetrahedron is to be expected in the crystal-field spectral region for Cu(II) complexes. The bands at 8.5 and 13.5 kK can be assigned to d-d transitions of the Cu(II) ion [25].

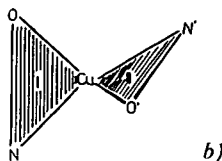
Independently of the nature of the substituent groups in the ring, the *n*-, *i*- and *t*-alkyl complexes exhibit three different types of spectrum [20]. The *n*- C_3H_7 complex has a shoulder at 17 kK and bands at 27.3 and 32.6 kK. The *t*- C_4H_9 complex, on the other hand, has a spectrum with a shoulder at *ca.* 8.6 kK and bands at 13.4, 20.8 and 26.7 kK. Therefore, in solutions of the *t*- C_4H_9 complex, similarly as for the solid, the tetrahedral forms must be present. The *i*- C_3H_7 complexes have spectra intermediate between those of the *n*- C_3H_7 and *t*- C_4H_9 derivatives.*

For the Cu(II) complexes if $\text{R} = \text{CH}_3$ [26], *n*- C_4H_9 or *n*- C_5H_{11} [27], a planar structure has been established by means of X-ray studies. $\text{Cu}[\text{HSAL-NCH}_3]_2$ exists in three modifications. The α -form [28] contains molecules having planar configurations of chelate rings about the metal ion, but stacked one above the other, so that the copper atoms, 3.3 Å apart, form chains running through the crystal. The β -form [29] is isomorphous with the nickel(II) complex and has a chelate ring distorted from planarity, while the γ -form [30] contains dimeric units of the complex with the copper from one molecule bonding to one of the oxygen atoms on the other ring.

It is interesting to note that in the complex $\text{Cu}[\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5]_2$ the copper atoms are four-coordinate, with their coordination squares slightly distorted towards tetrahedral configurations [31].

* Yokoi postulated a configurational equilibrium for the *i*- C_3H_7 complex on the basis of ESR and optical absorption studies [Yokoi, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 3037 (1974)].

The degree of distortion from planar towards tetrahedral is given by the dihedral angle θ between the two coordination planes (OCuN and O'CuN') about the metal ion (b). It is interesting that bis(2-OH-acetophenone)trimethylene-diimino-Cu(II)



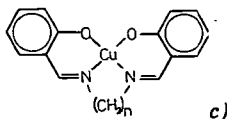
[$\theta = 34.4^\circ$] has a spectrum similar to those of planar Cu(II) complexes, suggesting that only when the degree of distortion has exceeded a threshold value does the spectral pattern change from the planar to the pseudo-tetrahedral [32]. For some *N*-alkyl derivatives the dihedral angles are: Cu[HSAL-NCH₃]₂ 0° [28], Cu[HSAL-N-C₂H₅]₂ 36° [33], Cu[HSAL-N-*i*-C₃H₇]₂ 60° [34], Cu[HSAL-N-*t*-C₄H₉]₂ 54° [35].

It was found that Cu[HSAL-N-*i*-C₃H₇]₂ and the corresponding Co(II) and Zn(II) complexes are isomorphous [36], the latter with a distorted tetrahedral coordination [37]. Thus, a pseudo-tetrahedral structure should also be attributed to the Cu(II) complex. Similarly, a distorted tetrahedral structure can be assigned to Cu[HSAL-N-*s*-C₄H₉]₂. Generally, the *n*-alkyl derivatives in the solid state have planar structures, while the *i*-, *s*- and *t*-alkyl compounds display pseudo-tetrahedral coordination, probably imposed by forces of a steric nature.

Cu[HSAL-polymethylenediamine] type complexes

X-ray diffraction investigations [38, 39] of Cu[HSALen] reveal a dimeric situation involving an intermolecular Cu-O bonding interaction.* The resulting stereochemistry about the copper is approximately square-pyramidal, with an intermolecular Cu-O distance of 2.41 Å [40, 41]. A very similar structure is found for the propylene-bridged analogue; however, in this case the apical position is occupied by an H₂O molecule; the Cu(II)-aquo-oxygen distance is 2.53 Å [42].

The electronic absorption spectra of Cu[HSALen] and similar tetradentate Schiff base complexes have been the subject of a number of investigations [43–50]. Comparison of tetradentate trans-planar and *cis*-planar systems (c) shows spectra



similar in structure, but differing in band intensities. *Trans*-complexes possess absorptions with intensities approximately one order of magnitude less than those of the *cis*-complexes. The higher intensities of absorption of the *cis*-forms are thought

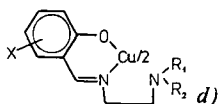
* A structural investigation of the *p*-nitrophenol adduct of Cu[HSALen] demonstrated a H-bonding association; the adduct is monomeric and essentially planar about the metal (Baker, E. N., T. N. Waters: J. Chem. Soc., A, 400 (1970)).

to reflect the electronic contribution to the now electronically allowed transition [49]. For Cu(II) ions, theory predicts that three or four transitions occur between the one-electron 3d energy levels, depending on the symmetry involved [49, 50].

The spectra of square-planar Cu(II) complexes possess only a single broad band in the visible, and the assignment of the transitions is difficult. Circular dichroism [50] indicates the presence of three transitions: (C_2 symmetry) $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ and $d_{xz} \leftarrow d_{xy}$. HOLM [51] found the main band of the trimethylene and tetramethylene derivatives at about 16.6 and 15.7 kK, respectively.

$Cu[XSALen-N(R_1)(R_2)]_2$ type complexes

The compounds (*d*) in which $R_1 = CH_3$ or C_6H_5 and $R_2 = C_6H_5$ give reflect.



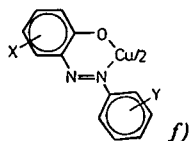
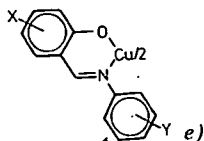
tance spectra with a single absorption band, at ca. 15 kK; these are similar to those of the distorted trans-planar $Cu[HSAL-NCH_3]_2$ complexes [16]. The corresponding ligands also act in a bidentate manner with Ni(II) and Co(II), as the β -nitrogen has a very small donor power because of the electronic and steric properties of the phenyl group. The dipole moment in benzene is ~ 2.20 D for both of the Cu(II) complexes [52, 53], which is high with respect to the values of 1.20 D for the analogous Ni(II) complexes and of ca. 1.70 D for the $Cu[HSAL-N-alkyl]_2$ complexes. For the latter compounds it has been suggested that the molecules of the complexes undergo a deformation in solution. X-ray investigation has shown that in the solid state $Cu[XSAL-N-C_6H_5]_2$ has a structure which is intermediate between *trans*-planar and tetrahedral. The dipole moment of 2.20 D probably indicates a distortion from the *trans*-planar configuration. The relatively high intensity of the absorption band at ca. 16.5 kK for these complexes ($\epsilon \sim 120$ and 150 in chloroform) can be interpreted as due to this distortion [48]. The absorption spectra of $Cu[HSALen-N(H)C_6H_5]_2$ and $Cu[5-ClSALen-N(C_2H_5)_2]_2$ are also indicative of a *trans*-planar configuration. It is interesting to note that the ligand 5-Cl-SALen- $N(C_2H_5)_2$ gives rise to five-coordinate structures with Ni(II) and Co(II), the steric hindrance of the two ethyl groups preventing six-coordination.

The reflection spectra of $Cu[5-ClSALen-N(H)CH_3]_2$ and $Cu[HSALen-N(CH_3)_2]_2$ are different from those of the preceding compounds ($\mu(D) = 3.03$). The absorption maximum is shifted to lower energies, from ca. 16.5 to 13.3 kK. These spectra show strong similarities to the spectrum of the $N-CH_3$ complex, which exhibits a trigonal-bipyramidal configuration [53] when it is a guest in the lattice of the Zn(II) analogue, and to the spectrum of the bis(salicylidene- γ -iminopropyl)amine-Cu(II) complex, which has a distorted trigonal-bipyramidal configuration.

It is interesting to note that there is an approximately linear relationship between ν_{max} and $\log K_1K_2$: the more stable a chelate is, the larger is its ν_{max} value. It can also be seen that the absorption intensities of the alkylated chelates are generally much higher than that of $[Cu(en)_2]^{2+}$ [54].

$Cu[HSAL-NXC_6H_4]_2$ and $Cu[XC_6H_3O.N=N.XC_6H_4]_2$ type complexes

The literature on the azomethines (e) is very extensive, but fewer reports have been published on the analogous azo-chelates (f) [see e.g. 55—59]. Azomethine che-



lates are structurally very similar to the azo-compounds, of which they are *iso-π*-electronic analogues. Table II contains the dipole and magnetic moments of several azo- and azomethine copper(II) chelates of analogous structure.

Table II shows that all the copper(II) chelates discussed have a magnetic moment between 1.77 and 1.96 B.M. The moments are generally independent of temperature and this precludes a distinction between the different stereochemistries. Much more information about the structural problems is given by the electric dipole moment. If the dihedral angle θ approximates to 90° , the chelate has a tetrahedral configuration. If θ approximates to 0° , the chelate has a trans-planar arrangement; the moments of the O-Cu and O'-Cu, as well as those of the N-Cu and N'-Cu bonds, compensate one another and the observed moment tends to zero.

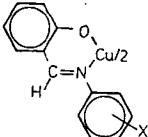
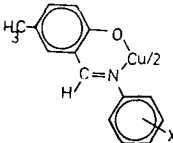
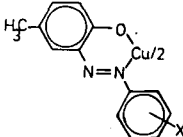
The 5-CH₃ group of the aldehyde ring does not have a considerable effect on the stereochemistry, whereas the substituents on the N-phenyl ring have a very important role. The structures of the 2-CH₃ derivatives, due to the steric hindrance, change from tetrahedral towards square-planar, and the dipole moments decrease. The 2,4,6-(CH₃)₃ derivative has a moment of 0.64 D, the coordination being nearly square-planar. This behaviour may be interpreted in terms of the tetrahedral \leftrightarrow square-planar equilibrium.

It would be expected that the introduction of a large OCH₃ group in the 2-position of the N-phenyl would shift the equilibrium towards a planar configuration and the dipole moment would decrease. Experimentally, the opposite trend is observed. To interpret this anomalous behaviour, it must be supposed that the 2-anisidine derivatives act as tridentate ligands. A weak bond is formed between the Cu(II) and the O atoms of the 2-OCH₃ groups and so a distorted cis-octahedral arrangement with high dipole moment results.

Although the trend of the dipole moments of the three groups in Table II is similar, the azomethines always have higher moments. KOGAN et al. [60] suppose that the dipole moment is not only determined by the stereochemistry, but the polarity of the bonds also plays an important role; the polarity depends on the basicity of the N atom. According to their measurements the pK_a values of azomethines are always higher than those of the corresponding azo derivatives. This shows that the lone-pairs of the N atoms of the azomethines are easily shifted towards the copper(II) atom; the polarity of the N-Cu bonds increases. Thus, for chelates with analogous structures a higher dipole moment may be observed for the azomethine.

The spectral properties are in accordance with the foregoing [25, 61]. The spectra generally show a broad band with medium intensity at around 15 kK (e.g. Fig. 3).

Table II
Magnetic and dipole moment values of some azo- and azomethine copper(II) chelates

								
X=	μ_{eff}	μ (D)	X=	$\mu_{\text{eff}}^{[a]}$	μ (D) ^[a]	X=	$\mu_{\text{eff}}^{[a]}$	μ (D) ^[a]
H	1.96 ^[60]	2.70 ^[60]	H	1.92	2.77	H	1.91	2.25
4-CH ₃	1.94 ^[60]	3.37 ^[60]	4-CH ₃	1.87	3.29	4-CH ₃	1.94	3.05
3-CH ₃	1.95 ^[60]	3.22 ^[60]	3-CH ₃	1.92	3.37	3-CH ₃	1.87	2.65
2-CH ₃	1.89 ^[60]	1.73 ^[60]	2-CH ₃	1.91	1.69	2-CH ₃	1.92	?
2, 4-Me ₂	1.92 ^[60]	2.01 ^[60]	2, 4-Me ₂	1.92	2.06	2, 4-Me ₂	1.88	1.76
2, 4, 6-Me ₃	1.93 ^[60]	0.64 ^[60]	2, 4, 6-Me ₃	1.93	1.27	2, 4, 6-Me ₃	1.94	1.14
2-OCH ₃	1.87	4.98 ^[b]	4-OCH ₃	1.87	3.60	4-OCH ₃	1.92	3.13
3-OCH ₃	1.94	4.58 ^[b]	2-OCH ₃	1.77	4.24	2-OCH ₃	1.92	3.96
4-OCH ₃	1.91	3.83 ^[b]						

^[a] Kogan, A. V. et al.: Zh. Obsch. Khim., **38**, 1607 (1968).

^[b] Kogan, A. V. et al.: Russ. J. Inorg. Chem., **12**, 1630 (1967).

The 2- and/or 2,6-derivatives exhibit this ligand-field band at nearly identical frequencies. It was shown [25, 62] that the ligand-field band was shifted towards lower frequency when the complex was distorted appreciably from the square-planar configuration. On the basis of the spectral changes it may be concluded that the copper(II) chelate molecules take up one pyridine molecule to form five-coordinated complexes.

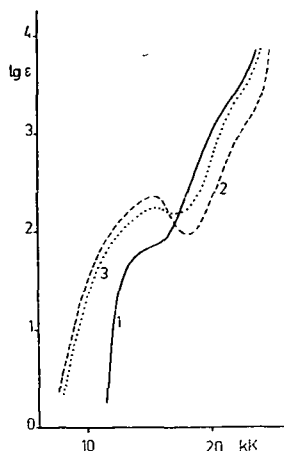


Fig. 3. Visible spectra of copper(II) chelates. 1: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$ in CHCl_3 ; 2: the same in pyridine; 3: $\text{Cu}[\text{HSAL-N-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$ in pyridine

The data discussed lead to the following general conclusions:

- (1) all copper(II) chelates containing sterically inactive donor sets are planar;
- (2) all the chelates containing sterically active donor sets are distorted planar or pseudo-tetrahedral;
- (3) complexes which are *trans*-planar in the solid state appear to retain their structure in solution;
- (4) the solution stereochemistry of pseudo-tetrahedral complexes is less clearcut; two distinct possibilities exist:

- (a) the complex in solution involves a planar/tetrahedral equilibrium, and
- (b) the complexes dissolve without structural change, the dihedral angle not changing appreciably. According to our observations version (b) is probable.

References

- [1] Holm, R. H., G. W. Everett, A. Chakravorty: *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 83 (1966).
- [2] Hall, D., S. V. Sheat, T. N. Waters: *J. Chem. Soc., A*, 460 (1968).
- [3] Clark, H. C., K. Macvicar, R. J. O'Brien: *Canad. J. Chem.*, **40**, 822 (1962).
- [4] Hall, D., S. V. Sheat-Rumball, T. N. Waters: *J. Chem. Soc., A*, 2721 (1968).
- [5] Baker, E. N., D. Hall, T. N. Waters: *J. Chem. Soc., A*, 406 (1970).
- [6] Ballhausen, C. J.: *Dan. Mat. Fys. Medd.*, **29**, No. 4. (1954).
- [7] Ballhausen, C. J., C. K. Jorgensen: *Dan. Mat. Fys. Medd.*, **29**, No. 14. (1955).
- [8] Companion, A. L., M. A. Komarynski: *J. Chem. Educ.*, **41**, 257 (1964).
- [9] Day, P.: *Proc. Chem. Soc.*, 84 (1964).
- [10] Hatfield, W. E., T. S. Piper: *Inorg. Chem.*, **3**, 841 (1964).
- [11] Furlani, C.: *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 141 (1968).
- [12] Figgis, B. N., C. M. Harris: *J. Chem. Soc.*, 855 (1959).
- [13] Figgis, B. N., J. Lewis: *Progr. Inorg. Chem.*, ed. F. A. Cotton, Intersci., 1964, Vol. 6. p. 37.
- [14] Sacconi, L., M. Ciampolini, U. Campigli: *Inorg. Chem.*, **4**, 407 (1965).
- [15] Van Vleck, J. H.: *The theory of magnetic susceptibilities*, Oxford Univ. Press, 1932.
- [16] Sacconi, L., M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 73 (1961).
- [17] Ito, K., T. Ito: *Aust. J. Chem.*, **11**, 406 (1958).
- [18] Sacconi, L., M. Ciampolini, F. Maggio, G. DelRe: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 815 (1960).
- [19] Ferguson, J.: *J. Chem. Phys.*, **34**, 1612 (1961).
- [20] Sacconi, L., M. Ciampolini: *J. Chem. Soc.*, 276 (1964).
- [21] Bjerrum, J., C. J. Ballhausen, C. K. Jorgensen: *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1275 (1954).
- [22] Belford, R. L., M. Calvin, G. Belford: *J. Chem. Phys.*, **26**, 1165 (1957).
- [23] Orgel, L. E.: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 (1955).
- [24] Furlani, C., G. Morpurgo: *Theor. Chim. Acta*, **1**, 102 (1963).
- [25] Yamada, S., H. Nishikawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 755 (1963).

- [26] *Stackelberg, M. von*: Z. anorg. allg. Chem., **253**, 136 (1947).
- [27] *Frasson, E., C. Panattoni, L. Sacconi*: Ric. Sci., II—A, **32**, 649 (1962).
- [28] *Lingafelter, E. C. et al.*: Acta Cryst., **14**, 1222 (1961).
- [29] *Frasson, E., C. Panattoni, L. Sacconi*: J. Phys. Chem., **63**, 1908 (1959).
- [30] *Hall, D., S. V. Sheat, T. N. Waters*: Chem. Comm., 436 (1966).
- [31] *Clark, G. R., D. Hall, T. N. Waters*: J. Chem. Soc., A, 2808 (1969).
- [32] *Kato, M., K. Imai, Y. Muto, T. Tokii, H. B. Jonassen*: J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 109 (1973).
- [33] *Baker, E. N. et al.*: J. Chem. Soc., A, 251 (1967).
- [34] *Cheeseman, T. P., D. Hall, T. N. Waters*: J. Chem. Soc., A, 685 (1966).
- [35] *Orioli, P. L., L. Sacconi*: J. Amer. Chem. Soc., **88**, 277 (1966).
- [36] *Sacconi, L., P. L. Orioli*: Ricerca sci. Rend., **82**, 645 (1962).
- [37] *Fox, M. R., E. C. Lingafelter, P. L. Orioli, L. Sacconi*: Nature, **197**, 1104 (1963).
- [38] *Hall, D., T. N. Waters*: J. Chem. Soc., 2644 (1960).
- [39] *Dingle, R.*: Acta Chem. Scand., **20**, 33 (1966).
- [40] *Bruckner, R., et al.*: Acta Cryst., **B**, **25**, 1671 (1969).
- [41] *De Isasi, R., S. L. Holt, B. Post*: Inorg. Chem., **10**, 1498 (1971).
- [42] *Llewellyn, F. J., T. N. Waters*: J. Chem. Soc., 2639 (1960).
- [43] *Crawford, S. M.*: Spectrochim. Acta, **19**, 255 (1963).
- [44] *Gruber, S. J., C. M. Harris, E. Sinn*: J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1805 (1968).
- [45] *Waters, T. N., D. Hall*: J. Chem. Soc., 1200, 1203 (1959).
- [46] *Lewis, J., R. A. Walton*: J. Chem. Soc., A, 1559 (1966).
- [47] *Ferguson, J.*: J. Phys. Chem., **34**, 2206 (1961).
- [48] *Belford, R. L., T. S. Piper*: Mol. Phys., **5**, 251 (1962).
- [49] *Belford, R. L., W. A. Yermos*: Mol. Phys., **6**, 121 (1963).
- [50] *Downing, R. S., F. L. Urbach*: J. Am. Chem. Soc., **91**, 5977 (1969).
- [51] *Holm, R. H., J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5632 (1960).
- [52] *Sacconi, L., I. Bertini*: Inorg. Chem., **5**, 1520 (1966).
- [53] *Sacconi, L., M. Ciampolini, G. P. Speroni*: J. Am. Chem. Soc., **87**, 3102 (1965).
- [54] *Ojima, H., K. Sone*: Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 298 (1962).
- [55] *Kido, H.*: Sci. Saitama Univ., **A2**, 157 (1957).
- [56] *Hayakawa, Y., K. Hidehiko*: Sci. Saitama Univ., **A3**, 33 (1958).
- [57] *Häfelenger, G., E. Bayer*: Naturwiss., **51**, 136 (1964).
- [58] *Schetty, G.*: Helv. Chim. Acta, **45**, 1095 (1962).
- [59] *Kopolev, A. B., B. I. Sztepanov*: Zh. Obsch. Khim., **36**, 1930 (1966).
- [60] *Kogan, V. A. et al.*: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, **153**, 594 (1963).
- [61] *Yamada, S., H. Hishikawa, E. Yoshida*: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 944 (1966).
- [62] *Holm, R. H., K. Swaminathan*: Inorg. Chem., **1**, 599 (1962).

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С САЛИЦИЛАЛЬДАМИНОМ

Ц. Часар

Обсуждена структура хелатов меди(II) с салицилиденсанилинами на основании спектроскопических, магнитных и диэлектрических свойств. Сделано заключение, что а) все комплексы, содержащие стерически неактивные доноры, образуют планарную конфигурацию и б) комплексы, содержащие стерически активные доноры, образуют или деформированные планарные, или псевдо-тетрагональные конфигурации.

STRUCTURES OF SCHIFF BASE CHELATES OF TRANSITION AND NON-TRANSITION METAL IONS

by

J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 28th September 1981)

The structures of Schiff base chelates of twenty-one transition and non-transition metal ions have been discussed on the basis of spectroscopic, magnetic and dielectric properties.

It is well known [19, 44, 52, 56, 58, 65, 66, 73, 76] that with N-substituted salicylaldimines a great number of metal ions form chelate complexes of various compositions and stereochemistry. In previous papers we have dealt with the bonding and the stereochemical behaviour of the Co(II), Ni(II) [27] and Cu(II) [28] Schiff base chelates. In this paper the stereochemical problems of mononuclear chelate complexes of transition and non-transition metal ions of bi- and tetradentate salicylaldehyde derivatives are reviewed on the basis of their spectroscopic, magnetic and dielectric properties. It is quite impossible to summarize the whole literature of Schiff base metal complexes, and therefore we discuss only several characteristic examples.

Discussion

The examples are to be found in the order of increasing oxidation numbers of the metal ions.

Be(II) complexes. ANGEL ET AL. [1] have studied the dielectric behaviour of the $\text{Be}[\text{HSAL-NR}]_2^*$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$ or $t\text{-C}_4\text{H}_9$) type complexes. For the complexes with $\text{R}=n\text{-alkyl}$ the $_{\text{A}}P$ values are within experimental error of the mean value of 28 cm^3 . As R is changed from $n\text{-C}_4\text{H}_9$ to $i\text{-C}_4\text{H}_9$ and $s\text{-C}_4\text{H}_9$ to $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $_{\text{A}}P$ decreases to about one third of this value. For $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7$ $_{\text{A}}P$ is less than that observed when $\text{R}=n\text{-C}_3\text{H}_7$. The $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$ and

**Abbreviations.* DMFA dimethylformamide; pn=1,3-diaminopropane; HSAL=salicylaldehydato anion; XSAL=ring-substituted salicylaldehydato anion; HSALH=neutral salicylaldehyde; HSAL-NR=N-R-substituted salicylaldiminato anion; HSAL-NR=N-R-substituted salicylaldimine; HSALen=bis(salicylaldehyde)ethylenediiminato dianion; HSALen-NRR'=N, N-RR'-ethylenesalicylaldiminato anion.

t-C₄H₉ complexes have dipole moments significantly lower than those for the other compounds. This has already been taken as evidence for distortion towards the non-polar planar conformation in the case where R = *t*-C₄H₉, and it is very likely that a similar, but smaller distortion is present for the other branched-chain butyl groups. The molecular models indicate [1] that steric interactions which would inhibit bending about the metal ligand bond do occur when the alkyl chain contains secondary and tertiary carbon atoms, and consequently this would result in a larger value for the bending force constant and a smaller value of ΔP observed.

Zn(II), Cd(II) and Pb(II) complexes. GARNOVSKII ET AL. [37] have studied the i.r. spectra and the dielectric properties of the M[XSAL-N-2-OH-YC₆H₃]₂ type complexes (M = Zn(II), Cd(II) and Pb(II)). The dipole moment values of these chelates are to be found between 3.92 and 5.3 D and it has been concluded that these Schiff base chelates have tetrahedral arrangements. BRAITHWAITE ET AL. [16, 17] examined the u.v. spectra of Zn(II) and other metal chelates and the following assignments of bands were given: $\pi \rightarrow \pi^*$: 44 kK; $n \rightarrow \pi^*$: 41 kK; $\pi \rightarrow \pi^*$ (often as a doublet): 37 kK; $\pi \rightarrow \pi^*$: 27 kK.

Pd(II) and Pt(II) complexes. All the Pd(II) complexes of the type Pd[XSAL-NR]₂ (X = H, 3-OCH₃ or 5,6-benzo and R = *i*-C₃H₇, *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉ or substituted phenyls) are diamagnetic [87]. SACCONI ET AL. [68] prepared many compounds of the type Pd[HSAL-NR]₂ (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇ or *n*-C₄H₉) and concluded that they are trans-planar [36].

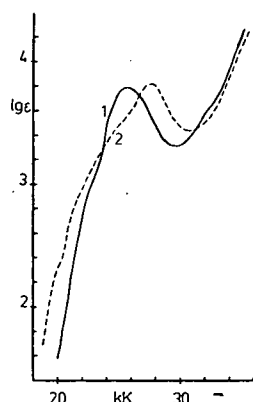


Fig. 1. Visible spectra of
1: Pd[HSAL-N-*n*-C₄H₉]₂
and
2: Pd[HSAL-N-*t*-C₄H₉]₂
measured in CHCl₃

Electronic spectra of these complexes show an absorption band at about 25.5 kK, which may be due to an intra-ligand transition [Fig. 1]. The ligand-field bands mainly due to the Pd(II) ion are hidden by the strong bands of other origins. With R = 2,6(CH₃)₂C₆H₃ the steric conditions are not quite favorable for the square-planar configuration, but since the corresponding Ni(II) and Cu(II) complexes have been found to be square-planar [e.g. 84], the same configuration also appears most likely [57, 82] for these Pd(II) complexes. For the *t*-C₄H₉ complex the steric condition is considered to be highly unfavourable for the planar configuration; their spectra are obviously different from those of the *n*-alkyl complexes.

The configurations of the *t*-C₄H₉ and *i*-C₃H₇ complexes are found to be different in many respects from those for the corresponding Ni(II) complexes. This difference may be considered to arise from the following two points:

(a) the ionic radius of the Pd(II) ion is larger than that of the Ni(II) ion, and

(b) the stability of the planar configuration *vis-a-vis* the tetrahedral one is higher for the Pd(II) than for the Ni(II) ion.

The spectra of all these Pd(II) complexes in donor solvents are nearly the same as those measured in non-donor solvents; their configuration may also be retained in pyridine. The Pd(II) ion has a lower tendency to form six-coordination than the Ni(II) ion.

In these respects, the Pt(II) ion is similar to the Pd(II) ion; the difference between the Pt(II) and Ni(II) ions is known to be even more marked than that between the Pd(II) and the Ni(II) ions. Therefore, with the Pt(II) complexes a similar result to that for the corresponding Pd(II) complexes may be expected. This is borne out by the electronic spectra of these Pt(II) complexes. The spectra of the Pt(II) *n*-alkyl complexes are similar to those of the Pt(II) *i*-C₃H₇ complexes but different from those of the *t*-C₄H₉ derivatives.

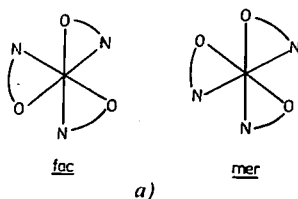
Al(III) complexes. Complexes of the type Al[XSAL-N-*n*-alkyl]₃ (X=H, 5-Br or 3-OCH₃ and alkyl=CH₃, C₂H₅ or *n*-C₃H₇) have been isolated by KUMA and YAMADA [51], but attempts to obtain complexes with R=*i*-C₃H₇, *t*-C₄H₉ or aryl were not successful. This may be due mainly to the steric factors, since the ionic radius of Al(III) (0.57 Å) is much smaller than those of the other transition metal ions.

These tris-complexes display similar electronic spectra, regardless of the nature of R. The bands due to intraligand transitions are shifted very slightly towards higher frequencies, indicating the weak Al(III)-ligand bond. The i.r. $\nu(\text{C}=\text{N})$ bands at about 1620 cm⁻¹ indicate that the ligands are coordinated as bidentate ones in their deprotonated form. The N-CH₃ resonance appears as a sharp singlet at about 6.78 and 6.84 ppm for X=H and 5-Br, respectively. The *mer* isomer would be unambiguously identified by three equally intense signals for the N-CH₃ groups, as was found to be the case with the corresponding Co(III) and V(III) complexes [45, 64]. The PMR spectra of Al[HSAL-N-CH₃]₃ and Al[5-Br-SAL-N-CH₃]₃ are found to be consistent with the *fac* form having three-fold symmetry; an X-ray structural study has also revealed [51] that Al[HSAL-N-CH₃]₃ is a six-coordinate Al(III) complex having a *fac* configuration.

Y(III) complexes. Y(III) forms chelate complexes of the type YCl₃[HSALH-NR]₃ (R=CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇ or *i*-C₃H₇) with N-alkylsalicylaldimines [50]. The complexes are stable in the solid state, but in solution they undergo decomposition in various ways. The electronic spectra in DMSO show well-defined absorption bands at about 25.5–26.0 and 31.7–31.9 kK, which are considered to be due to electronic transitions within the Schiff base molecules. These bands are found to be shifted towards very slightly higher frequencies, as compared with those of the free ligand and the UO₂(NO₃)₂[HSALH-NR]₂ complexes [86], respectively. The i.r. spectra show the $\nu(\text{C}=\text{N})$ band of the ligands at about 1635–1640 cm⁻¹, so the above complexes contain neutral salicylideneimines, HSALH-NR. Based upon the experimental arguments, these chelates may be formulated as [YCl₂(HSALH-NR)₃]Cl, in which the Y(III) ion probably achieves a coordination number of eight with three bidentate Schiff base molecules. The hydrogen bonding may occur either between the two adjacent ligands, or within one base molecule; the latter possibility seems much less likely.

V(III) complexes. RÖHRSCHEID ET AL. [64] have prepared V(III) chelates of the type V[XSAL-NR]₃ (R=CH₃ and X=H; R=*n*-C₃H₇ and X=H, 3-, 4- or 5-CH₃). These complexes exhibit large isotropic proton contact shifts, which unequivocally demonstrate the *trans* stereochemistry for all. No amount of *cis* isomer was detected in any case. These complexes contain three identical, unsymmetrical chelate rings

and can therefore exist as *cis* and/or *trans* isomers in which like donor atoms are arranged *facially* or *meridially* (*a*), respectively. Hence, the *cis* isomer will produce



one signal for each ring substituent (H, CH₃), while three signals should occur in principle for each substituent of the *trans* isomer. The PMR spectra demonstrate unequivocally the *trans* stereochemistry for all the above complexes.

Cr(III) complexes. Tris(salicylaldehyde)Cr(III) reacts with primary amines to give complexes of the formula Cr[HSAL-NR]₃ (R = *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, 4-CH₃C₆H₄ or 4-BrC₆H₄). The complexes are monomeric in benzene [26]; their magnetic moments are to be found between 3.7 and 3.9 B.M. Assuming that the compounds have octahedral symmetry, two spin-allowed transitions are expected, *viz.* ⁴T_{2g} ← ⁴A_{2g} and ⁴T_{1g} ← ⁴A_{2g}. The Δ values (Table I) place the ligands between oxalate (17 500 kK)

Table I
Magnetic moments of Cr[XSAL-NR]₃ type
complexes [26]

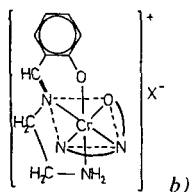
R	B. M.	10 Dq
<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.77	18 000
<i>i</i> -C ₃ H ₇	3.80	17 950
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3.80	17 700
4-Br-C ₆ H ₄	3.81	17 700
Cr[HSALen] ₂ ClO ₄	3.71	—

and ethylenediamine (21 880 kK) in the spectrochemical series. The true ⁴T_{1g} ← ⁴A_{2g} transition is obscured in this region and the bands could not be resolved further.

The Cr[XSAL-NR]₃ type complexes (X = H or 5,6-benzo, and R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇ or C₆H₅) have magnetic moments of about 3.79—3.86 B.M. at room temperature [78]. Although the two types of configuration, a *mer*- and a *fac*-form, are possible for these complexes, only one form of the two was isolated as crystals. It is likely that all these Cr(III) complexes assume the same type of configuration, since they show nearly identical absorption spectra. It is interesting to note that the complexes with R = *i*-C₃H₇ can also be prepared, since it was believed to be very difficult due to the steric hindrance to synthesize the corresponding Co(III) complexes [85].

The [Cr(HSALen)₂]X·nH₂O type complexes [77] (L = H₂O, NH₃, H₂NC₂H₅, *n*-NH₂C₃H₇, *n*-NH₂C₄H₉ or CN⁻; X = Cl⁻ or K⁺; n = 1, 1.5 or 2) at room temperature show magnetic moments of 3.80—3.85 B.M., which corresponds to three unpaired electrons, as expected for octahedral chromium(III) compounds. The i.r.

spectra of these complexes are similar to those of the corresponding Co(III) complexes of the type $[\text{Co}(\text{HSALen})\text{L}_2]\text{X}$ [83]. According to O'CONNOR and WEST [26] these complexes have a cationic structure with the tridentate ligand (b) $-\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.



Mn(III) complexes. Complexes of Mn(III) and N-substituted salicylaldimines of general formulae $\text{Mn}[\text{HSAL-NR}]_3$ and $\text{Mn}[\text{HSAL-NR}]_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- or Ac^-) show high-spin magnetic behaviour with small deviation of the susceptibilities from the CURIE law [9], and the moments are independent of temperature. Complexes of the type $\text{Mn}[\text{HSALen}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}^-$ or I^-) have also been studied.

The ^5D ground state of the high-spin Mn(III) splits in octahedral and axial crystal fields; the $^5\text{E}_g$ term lies lowest in octahedral symmetry and should give rise to magnetically simple behaviour [35]. The moment differs from the spin-only value for four unpaired electrons (4.9 B.M.) by the factor $(1-2\lambda/10\text{Dq})$, due to mixing in of the $^5\text{T}_{2g}$ term into the $^5\text{E}_g$ through spin-orbit coupling (Table II). The diffuse reflec-

Table II

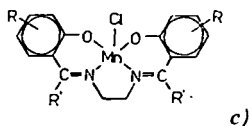
Solid state magnetic moments of several Mn(III) Schiff base chelates [9]

Complex	B. M.	Complex	B. M.
$\text{Mn}[\text{HSAL}]_3$	4.86	$\text{Mn}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_2\text{Ac}$	4.99
$\text{Mn}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_3$	5.00	$\text{Mn}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2\text{Ac}$	4.92
$\text{Mn}[\text{HSAL-N-c-hexyl}]_3$	4.86	$\text{Mn}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_2\text{Cl}$	5.04
$\text{Mn}[\text{HSAL-N-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5]_3$	4.95	$\text{Mn}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_2\text{Br}$	4.87
$\text{Mn}[\text{HSAL-N-C}_6\text{H}_5]_3$	4.81	$\text{Mn}[\text{HSALen}]\text{Br}$	4.75
$\text{Mn}[\text{HSAL-N-4-Br-C}_6\text{H}_4]_3$	4.83	$\text{Mn}[\text{HSALen}]\text{I}$	4.80

tance spectra show bands at 5–13 and 15–25 kK. The near-infrared bands have been assigned to the transition $^5\text{B}_1 \leftarrow ^5\text{A}_1$ arising from axial distortion of the ground level $^5\text{E}_g$ [29] and to the spin-forbidden $^3\text{T}_{1g} \leftarrow ^5\text{E}_g$ transition [53]. The positions of these bands are in agreement with those observed by DINGLE [30] for other Mn(III) derivatives. The splitting of the bands is most likely due to the JAHN-TELLER effect and this has been observed in numerous studies [30, 53, 63].

Reaction of nitric oxide with $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{HSALen}]$ causes oxidation, and compounds of the type $\text{Mn}[\text{HSALen}](\text{OAc})$ can be obtained. The effective magnetic moments at room temperature are a little below the value of 4.90 B.M. expected for high-spin Mn(III) compounds [31]; the reduction in the moment and its temperature variation can be ascribed to antiferromagnetic interaction [31].

A series of five-coordinate complexes of the type $\text{Mn}[\text{SB}]\text{Cl}$ (SB is the tetradentate 4-X-HSALen; $\text{X}=\text{H}$, CH_3 , $s\text{-C}_4\text{H}_9$, OAc^- or Br^-) have been prepared [15]; the complexes are presumably square-pyramidal (c) with axial Cl ligands [38].



Fe(III) complexes. VAN DEN BERGEN ET AL. have discussed N-substituted salicylaldimine Fe(III) complexes of the type $\text{Fe}[\text{HSAL-NR}]_3$ (i), $\text{FeCl}_3[\text{HSALH-NR}]_2$ (ii) and $\text{Fe}[\text{HSAL-NR}]_2\text{X}$ (iii) [7] and examined their magnetic properties [10]. All the complexes show spin-free magnetic behaviour; the moments are of the order of 5.85–6.15 B.M. (Table III). The (i) type complexes are trigonally distorted octahedral.

Table III
Magnetic moments of different spin-free iron(III)
chelates [7]

Compound	B. M.
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_3$	5.9
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_4\text{H}_9]_3$	5.9
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-benzyl}]_3$	5.85
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7]_2\text{Cl}$	5.9
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_4\text{H}_9]_2\text{Cl}$	6.05
$\text{Fe}[\text{HSAL-N-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cl}$	6.0
$\text{Fe}[\text{HSALH-N-C}_2\text{H}_5]_2$	5.9
$\text{Fe}[\text{HSALH-N-C}_6\text{H}_5]_2$	5.95

The chelates (ii) may be formulated as $[\text{Fe}(\text{HSALH-NR})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ and the moments show a great dependence on temperature, which may be due to a zero-field splitting between the three low-lying KRAMER doublets. The (iii) type complexes ($\text{X}=\text{Cl}$ or Br) have reduced moments of about 5.2 B.M. due to weak antiferromagnetic interactions [54].

With FeCl_3 HSALen forms a dark red-brown chelate complex which has a dimeric structure $[\text{Fe}(\text{HSALen})\text{Cl}]_2$ [41]. The octahedral coordination of each metal atom is completed by a single covalent iron-chlorine bond. Recrystallization of the dimer from nitromethane yields crystals of monomeric $\text{Fe}[\text{HSALen}]\text{Cl}$ with a five-coordinate, square-pyramidal structure [40].

The magnetic moments of Fe(III) chelates of HSALen derivatives [39] and those of the carboxylate complexes of the type $\text{Fe}[\text{HSALen}]\text{L}$ ($\text{L}=\text{acetate}$, phenylacetate, benzoate, p-nitrophenylacetate, chloroacetate, dichloroacetate, trichloroacetate or trifluoroacetate) [55] are reported by several authors.

Some other behaviour of Fe(III) chelates is described in the literature [e.g. 4, 12, 32].

Co(III) complexes. Co(III) chelate complexes may easily be prepared by the oxidation of a Co(II) complex [74]. Japanese authors have synthesized and investi-

gated several Co(III) chelates of the type $\text{Co}[\text{XSAL-NR}]_3$, where $\text{R} = n\text{-alkyl}$ [59, 60] or branched alkyl [85]. All the complexes are diamagnetic. The electronic spectra of the complexes $\text{Co}[\text{HSAL-N-}n\text{-alkyl}]_3$ are quite similar to each other, irrespective of the length of the $n\text{-alkyl}$ chain. The band appearing in the visible can be assigned to the ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ transition in the notation of the octahedral symmetry.

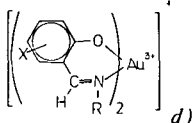
Six-coordinated metal complexes containing three unsymmetrical bidentate ligands can exist in two geometrically isomeric forms: *cis* (C_{3v}) and *trans* (C_{2v}). The above chelates can be isolated only in the sterically less hindered *trans* form, as proved by the nuclear magnetic resonances [21] and dipole moments [25]. The bands due to the spin-allowed ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ and ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow$ transitions in fields of appropriate lower symmetry are split. In the *cis* form no splitting of the bands is expected; for crystal-field purposes the *cis* isomer is essentially cubic [92]. In the *trans* form all term components have different energies [2] and, in principle, multiple bands are predicted.

$\text{Co}[\text{HSAL-N-CH}_3]_3$ shows bands at about 15.63 and 17.54 kK due to the ${}^1\text{B}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ and ${}^1\text{B}_1 \leftarrow$ transitions. The spectrum of $\text{Co}[\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5]_3$ is similar to that of the CH_3 analogue, but with a smaller splitting, while in the spectrum of $\text{Co}[\text{HSAL-N-C}_4\text{H}_9]_3$ only one broad band [Fig. 2] is observed [23].

Two configurations, a *mer*- and a *fac*-form, are possible for the tris-chelates discussed, but only the *mer*-form is usually found [e.g. 25].

Some other types of Co(III) complexes, e.g. $\text{Co}[\text{XSAL-N-Y-OH}]_3$ [81], $\text{Na}[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{SB})]$ (SB =tetradentate Schiff base anions) [33], $\text{tris}(\text{N-alkyl-2-hydroxypropylphenimine})\text{Co(III)}$ [20] have been synthesized and studied from spectroscopic, magnetic and nuclear resonance [21, 22] aspects. The resonance spectra also provide unequivocal evidence for the existence of the *trans* (*mer*) isomer.

Au(III) complexes. Au(III) complexes (*d*) of the type $[\text{Au}(\text{XSAL-N-alkyl})_2]$.



$[\text{AuCl}_2]$ have been prepared [88] ($\text{X} = 5\text{-Cl}$, $\text{alkyl} = \text{CH}_3$; and $\text{X} = \text{H}$ or 5,6-benzo, $\text{alkyl} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$ or $n\text{-C}_4\text{H}_9$). These complexes are all diamagnetic. In the region 15–30 kK the ion $[\text{AuCl}_2]^-$ exhibits no absorption, so the spectra may be considered to represent those due to the complexes $[\text{Au}(\text{XSAL-N-alkyl})_2]^+$ [Fig. 3]. That the solution spectra are similar to each other indicates that all these complexes have a square-planar configuration. The broad band appearing in the range 17–24 kK may be assigned to the spin-allowed d-d transitions in the planar complexes. The intense band at about 27 kK may be due to the intra-ligand transitions.

For the complexes of the $[\text{Au}(\text{XSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]^+$ type, steric hindrance against the planar configuration may be expected to be high. The corresponding Ni(II) and Cu(II) complexes are tetrahedral or planar, depending upon X, but the above Au(III) complexes have a planar configuration, since their spectra are similar to those of the complexes of $n\text{-alkyl}$ type. This difference between the Au(III) ($5d^8$) and the Ni(II) ($3d^8$) complexes may be interpreted principally by the bonding nature and the size

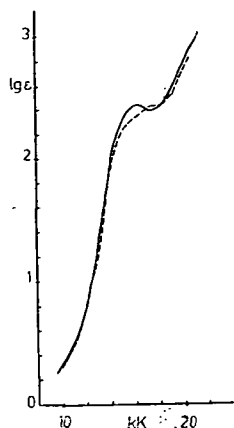


Fig. 2. Absorption spectra of
1: $\text{Co}[\text{HSAL-N-}n\text{-C}_4\text{H}_9]_3$ in benzene;
2: $\text{Co}[\text{HSAL-NCH}_3]_3$ in toluene

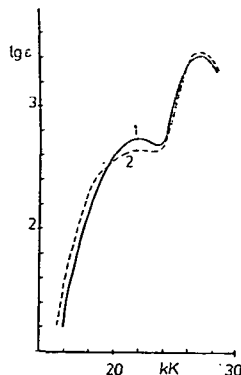
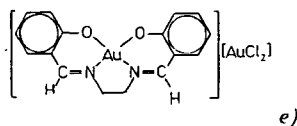


Fig. 3. Absorption spectra of Au(III) complexes.
1: $[\text{Au}(\text{HSAL-N-}n\text{-C}_3\text{H}_7)_2][\text{AuCl}_2]$ in chloroform;
2: $[\text{Au}(5\text{-Cl-SAL-N-CH}_3)_2][\text{AuCl}_2]$ in acetone

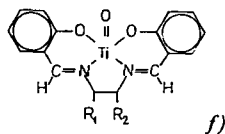
of the metal ions, as was discussed in the case of the corresponding Pd(II) and Pt(II) complexes [82, 87, 89].

The synthesis of several Au(III) complexes, *e.g.* $[\text{Au}(\text{HSALen})][\text{AuCl}_2]$ (e) and



others, are reported by INAZU [46]; these complexes also have square-planar arrangements.

Ti(IV) complexes. GULLOTTI and PASINI [42] have synthesized several oxotitanum(IV) chelates with tetradentate Schiff bases (f) produced by the condensation of



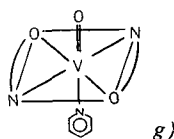
salicylaldehyde with optically active polymethylenediamines. They have investigated the electronic spectra, i.r. spectra, conductivities and circular dichroisms of these chelates and have concluded that in the solid state they contain polymeric Ti-O-Ti-O chains, as is suggested by their extremely low solubility and the low ν_{TiO} stretching band. Two classes of compounds were obtained: compounds A with one equivalent of acid per mole of complex, and compounds B which did not contain any acid.

In some instances the conformation of the chelate ring is comparable with that of compounds of the VO(IV) ion [61], as in the case of the (-)pn derivatives, but usually they are more complicated.

The electronic spectra of $\text{TiO}[\text{HSAL}(-)\text{pn}]$ and its perchloric acid derivative show a band at about 380 nm, which has been assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the azomethine groups [14], shifted to lower energy than in the free ligand [43], as is usually the case in this type of complex [14, 61]. Another weak shoulder at about 450 nm appears in the DMFA and pyridine solution spectra of the perchloric acid adduct. Interestingly, the methanol solution of the type *A* derivative yields the same spectrum as that of the corresponding type *B*. From pyridine or DMFA the form with anionic perchlorate is obtained; the weak shoulder at 450 nm is probably related with the direct protonation of the complex.

V(IV) complexes. Many $\text{VO}[\text{XSAL-NR}]_2$ type complexes have been obtained [79] ($\text{X} = \text{H}$ or 3-OCH_3 ; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ or *c*-hexyl). All the *n*-alkyl complexes show similar electronic spectra in the solid state and in non-donor solvents [Fig. 4], and it is considered that they assume a square-pyramidal configuration, even for $\text{R} = \alpha$ -branched alkyls. The two groups of XSAL-NR most probably assume a nearly *trans*-planar configuration.

The complexes in pyridine show spectra which are different from the spectra of the same complexes in the solid state and in non-donor solvents. The change on going from non-donor solvents to pyridine is not very large, but quite characteristic. This fact seems to indicate that the $\text{VO}(\text{IV})$ complexes, when dissolved in pyridine, combine with one molecule of pyridine to form six-coordinated solvates (g).



The complexes of $\text{R} = \alpha$ -branched type in chloroform and in the solid state show spectra quite similar to those of the corresponding complexes with $\text{R} = n$ -alkyl. It is

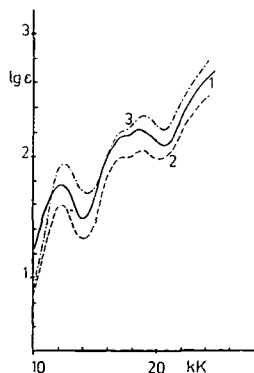


Fig. 4. Reflectance spectra of 1: $\text{VO}[\text{HSAL-N-C}_3\text{H}_7]_2$; 2: $\text{VO}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9]_2$; 3: $\text{VO}[\text{HSAL-N-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$.

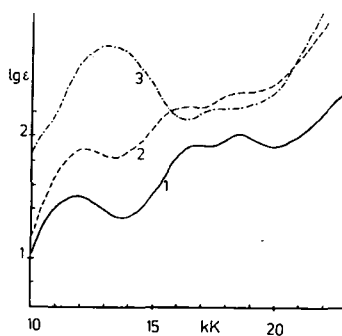


Fig. 5. Spectra of $\text{VO}(\text{IV})$ complexes. 1: $\text{VO}[\text{HSAL-N-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$ in pyridine; 2: $\text{VO}[\text{HSAL-N-C}_6\text{H}_5]_2$ in reflection; 3: $\text{VO}[5\text{-Br-SAL-N-C}_6\text{H}_5]_2$ in reflection

therefore most likely that for all these complexes the coordination of two ligands may be nearly planar. The spectra measured in pyridine are quite different from the spectra of the same complexes in chloroform and in the solid state. It is most likely that this anomalous change of the spectra of these α -branched derivatives is due to the steric hindrance leading to a distorted configuration for the pyridine solvates.

When R is phenyl or 3- or 4-substituted phenyl causing very little steric hindrance, the $\text{VO}[\text{XSAL-NR}]_2$ type complexes are expected to have a square-pyramidal configuration [49]; the two XSAL-NR groups most probably have a nearly planar configuration [67, 79]. The spectra are similar to each other and also to those of the N-alkyl derivatives [79]. For $\text{R} = 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ or $2,6\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3$, a significant distortion from the square-pyramidal configuration does not occur, since their absorption maxima [Fig. 5] in the solid state and in non-donor solvents are nearly the same as those of $\text{VO}[\text{XSAL-NC}_6\text{H}_5]_2$. These substituted phenyl derivatives in pyridine form six-coordinate pyridine adducts having a more distorted configuration than that of the corresponding adduct of the phenyl derivative.

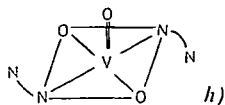
The V(IV) ion seems to take up an additional ligand such as pyridine to form a six-coordinate adduct more readily than do the corresponding Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions.

The reflectance spectra of $\text{VO}[5\text{-Cl-SAL-NC}_6\text{H}_5]_2$ and $\text{VO}[5\text{-Br-SAL-NC}_6\text{H}_5]_2$ [Fig. 5, curve 3] differ remarkably from those of the other complexes such as $\text{VO}[\text{HSAL-NC}_6\text{H}_5]_2$. Moreover, their magnetic moments are lower than the spin-only moment of 1.73 B.M. for the d^1 system, showing that some sort of interaction may be present between the V(IV) ions. The probable configuration for these two complexes in the solid state is a binuclear one.

With ring-substituted salicylaldehydes and N-substituted ethylenediamines, VO(IV) forms chelate complexes of two different types [67]: $\text{VO}[\text{XSALen-NRR'}]_2$ and $(\text{XSAL})[\text{XSALen-NRR'}]\text{VO}$. Compounds of the first type are formed when one or both substituents R and R' are aryl groups and when R and R' are both ethyl groups. The compounds are paramagnetic, with magnetic moments in the range 1.7–1.9 B.M. [3]. Two typical compounds with $\text{X}=\text{H}$ and $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ have been found to be monomers in chloroform solution. The i.r. spectra of compounds of this series contain a strong band characteristic of the $\text{V}=\text{O}$ group at $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ [6, 71, 75].

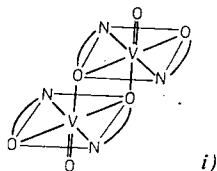
The reflectance spectra show three bands in the crystal-field region, at 11.50–12.00, 16.65–16.95 and 18.20–19.05 kK, respectively. The spectra of the chloroform solutions show bands at practically the same frequencies as in the reflectance spectra. The spectra of the solutions in pyridine are notably different. The first band is shifted to 13.70–13.80 kK, the position of the second band is virtually unchanged, while the third is slightly displaced towards the violet.

VO(IV) usually shows coordination number 5 or 6 in its complexes, with coordination geometries corresponding to a tetragonal pyramid or a distorted octahedron [69], respectively. In the proposed structure the vanadium is surrounded by a *trans* N_2O_2 set and the terminal nitrogen atoms of the *en* chains are not linked to the metal (*h*). This is supported by the fact that the spectra of two typical salicylaldimino com-



plexes, $\text{VO}[\text{HSAL-NCH}_3]_2$ and $\text{VO}[\text{HSAL-NC}_6\text{H}_5]_2$, in which the set of coordinating atoms is in all probability trans, when dissolved in inert solvents, are quite similar to those of complexes of this series.

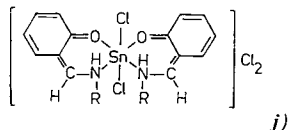
The $\text{VO}[\text{XSAL-N-Y-O}]_2$ type complexes have subnormal magnetic moments (0.87—1.36 B.M.) [48], similarly to the corresponding Cu(II) complexes [47, 80]. These low moments are considered to be due to an exchange interaction between V(IV) ions, and it is very likely that these VO(IV) complexes have a binuclear structure (i).



Other examples may be seen in the excellent review of SELBIN [70].

Sn(IV) complexes. Organotin(IV) chelates with tetradentate Schiff bases of the type $\text{R}_2\text{Sn}[\text{HSALen}]$ ($\text{R}=\text{CH}_3$ or C_6H_5) have been synthesized by VAN DEN BERGEN ET AL. [8]. The ^1H NMR spectra of the chelates suggest that the R groups are *cis* to each other, while the HSALen ligand assumes the unusual twisted configuration. A number of other Sn(IV) Schiff base complexes with bi- and tetradentate ligands have also been described [8].

The i.r. spectrum of $\text{SnCl}_4[\text{HSALH-N-p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$ shows a band at about 1640 cm^{-1} , similar to those for the complexes $\text{CoCl}_2[\text{HSALH-NR}]_2$ [5, 72] and $\text{FeX}_3[\text{HSALH-NR}]_2$ [7], where it was proposed that the ligand was bidentate and in the keto-amine form. The strong band at 314 cm^{-1} is attributed to the $\nu(\text{Sn-Cl})$ vibration of six-coordinated tin(IV). The most probable structure for these complexes is $[\text{SnCl}_2(\text{HSALH-N-p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)]\text{Cl}_2$, which involves a six-coordinate cation and bidentate chelation of the keto-amine Schiff base (j).



Pb(IV) complexes. With the Pb(IV) ion bidentate Schiff bases form chelate complexes of the type $\text{PbCl}_2[\text{XSAL-NR}]_2$ [13]. These complexes are non-electrolytes. On the basis of their u.v. and i.r. spectra a six-coordinate structure is most likely. The electronic spectra are very similar to each other; the band at about 240—250 nm may be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the benzene nucleus [24]. The intensities of these $\pi \rightarrow \pi^*$ bands increase with increasing electron-releasing effects of the 4-X substituents [62]. The $\nu(\text{C=N})$ bands appear at about $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$.

Nb(V) and Ta(V) complexes. Nb(V) and Ta(V) pentachlorides react with $\text{N-aryl-salicylaldimines}$ to produce alkoxo complexes with the neutral Schiff base coordinated, $\text{MCl}_3(\text{OR})_2[\text{HSALH-NR}]$ [91] ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ or $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}'=\text{CH}_3$ or C_2H_5). The intense band at about 1640 cm^{-1} is higher than those due to $\nu(\text{C=N})$ in complexes with deprotonated bidentate Schiff base or the free ligand. A similar band has

been observed for Co(II), [5], Fe(III) [7], Sn(IV) [11, 34] and $\text{WO}_2(\text{VI})$ [90] complexes. The $\text{CH}=\text{N}$ signal appears as a singlet in the range 9.10–9.25 ppm, at slightly lower fields compared with that for the free ligand. A broad singlet, which is presumably due to the $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ resonance, occurs in the range 10.0–13.5 ppm.

It may be more reasonable to assume that these complexes have six-coordination structures containing the neutral Schiff base, which is coordinated to the metal ion as a unidentate ligand through the oxygen atom.

W(VI) complexes. The reaction of WO_2Cl_2 with N-aryl-salicylaldimines has yielded dioxotungsten(VI) complexes of the type $\text{WO}_2\text{Cl}_2[\text{HSALH-NR}]_2$ [90] ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ or $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$). The complexes are all diamagnetic. They exhibit i.r. absorption bands at about $895\text{--}915\text{ cm}^{-1}$ and $940\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, which may be assigned to $\text{W}=\text{O}$ stretching. It is considered [90] that these dioxotungsten(VI) complexes have a *cis* tungstenyl $\text{O}=\text{W}=\text{O}$ structure with no bridging $\text{W}=\text{O}=\text{W}$ structure. The complexes show a band at about 1640 cm^{-1} , which is assigned to $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibration of the neutral Schiff bases.

Various structures may be proposed [90], e.g. the W(VI) ion can achieve six-coordination either with two oxygen atoms, unidentate Schiff bases and coordinated

Table IV
Summary of the structural characteristics of the discussed metal chelates

M	Coord. number	Magnetism	Ligand coord.	Structure*		
				n-alkyl (phenyl)	branched alkyl	en deriv.
Be(II)	4	Dia	HSAL-N-	t-pl.	d.-pl.	
Zn(II)	4	Dia	HSAL-N-	tetr.	d.-tetr.	
Cd(II)	4	Dia	HSAL-N-	tetr.	d.-tetr.	
Pb(II)	4	Dia	HSAL-N-	tetr.	d.-tetr.	
Pd(II)	4	Dia	HSAL-N-	t-pl.	t-pl.	
Pt(II)	4	Dia	HSAL-N-	t-pl.	d.-pl.	
Al(III)	6	Dia	HSAL-N-	oct./fac		
Y(III)	8	Dia	HSALH-N-	dodec.		
V(III)	6	Para	HSAL-N-	oct./mer		
Cr(III)	6	Para	HSAL-N-	oct./mer	oct./mer	
Mn(III)	5	Para	HSAL-N-		s-pyr.	s-pyr.
Fe(III)	6	Para	HSAL-N-	oct./mer		
	5	Para	HSAL-N-	s-pyr.	s-pyr.	s-pyr.
	6	Para	HSALH-N-			
	6	Para	HSAL-N-	d.-oct.		
Co(III)	6	Dia	HSAL-N-	oct./mer	oct./mer	d.-oct.
Au(III)	4	Dia	HSAL-N-	t-pl.	t-pl.	s.-pl.
Ti(IV)	5	Dia	HSAL-N-			s-pyr.
V(IV)	5	Para	HSAL-N-	s-pyr.	s-pyr.	s-pyr.
Sn(IV)	6	Dia	HSALH-N-	d.-oct.		d.-oct.
Pb(IV)	6	Dia	HSAL-N-	d.-oct.		
Nb(V)	6	Dia	HSALH-N-	d.-oct.		
Ta(V)	6	Dia	HSALH-N-	d.-oct.		
W(VI)	6	Dia	HSALH-N-	d.-oct.		

* t-pl. = trans-planar; d.-pl. = distorted planar; tetr. = tetrahedral; d.-tetr. = distorted tetrahedral; oct. = octahedral; dodec. = dodecahedral; s-pyr. = square-pyramidal; d.-oct. = distorted octahedral; s.-pl. = square-planar; en = ethylenediamine.

chloride ions, or with two oxygen atoms, bidentate Schiff bases and non-bonded chloride ions. It seems likely [90] that they may have a similar structure to that of the type $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ [18].

Table IV summarizes some structural characteristics of the chelates discussed. It is important to note that these findings may not be generalized for other metals and/or other Schiff base ligands.

References

- [1] Angel, R. L., J. W. Hayes, D. V. Radford: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 81 (1975).
- [2] Ballhausen, C. J.: "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Co., New York, 1962., p. 106.
- [3] Ballhausen, C. J., H. B. Gray: *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
- [4] Balog, J., J. Császár, E. Skribanek: *Acta Phys. Chem. Szeged*, **7**, 93 (1961).
- [5] Bamfield, P.: *J. Chem. Soc., A*, 804 (1967).
- [6] Barraclough, C. G., J. Lewis, R. S. Nyholm: *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
- [7] Bergen van den, A., K. S. Murray, M. J. O'Connor, N. Rehak, B. O. West: *Austr. J. Chem.*, **21**, 1505 (1968).
- [8] Bergen van den, A., R. J. Cozens, K. S. Murray: *Austr. J. Chem.*, **A**, 3060 (1970).
- [9] Bergen van den, A., K. S. Murray, M. J. O'Connor, B. O. West: *Austr. J. Chem.*, **22**, 39 (1969).
- [10] Bergen van den, A., K. S. Murray, B. O. West: *Austr. J. Chem.*, **21**, 1517 (1968).
- [11] Bergen van den, A. et al.: *J. Chem. Soc., A*, 306 (1970).
- [12] Bertrand, J. A., J. L. Breece, P. G. Eller: *Inorg. Chem.*, **13**, 125 (1974).
- [13] Biradar, N. S., V. H. Kulkarni, N. N. Sirmakadam: *Monatsh. für Chemie*, **101**, 551 (1970).
- [14] Bosnich, B.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 627 (1968).
- [15] Boucher, L. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 531 (1974).
- [16] Braithwaite, A. C., T. N. Waters: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3223 (1973).
- [17] Braithwaite, A. C., P. E. Wright, T. N. Waters: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1669 (1975).
- [18] Brisdon, B. J.: *Inorg. Chem.*, **6**, 1791 (1967).
- [19] Carlin, R. L., in *Transition Metal Chemistry*, ed. R. L. Carlin, Vol. 1. Marcel Dekker Inc., N. Y., 1965., p. 1.
- [20] Chakravorty, A., B. Behera: *Inorg. Chem.*, **6**, 1812 (1967).
- [21] Chakravorty, A., R. H. Holm: *Inorg. Chem.*, **3**, 1512 (1964).
- [22] Chakravorty, A., K. C. Kalita: *Inorg. Chem.*, **6**, 690 (1967).
- [23] Chakravorty, A., K. C. Kalita, T. S. Kanan: *Inorg. Chem.*, **5**, 1623 (1966).
- [24] Chatterjee, K. K., B. E. Douglas: *Spectrochim. Acta*, **21**, 1625 (1965).
- [25] Ciampolini, M., F. Maggio, F. P. Cavasino: *Inorg. Chem.*, **3**, 1188 (1964).
- [26] O'Connor, M. J., B. O. West: *Austr. J. Chem.*, **21**, 369 (1968).
- [27] Császár, J.: *Acta Phys. Chem. Szeged*, **28**, 59 (1982).
- [28] Császár, J.: *Acta Phys. Chem. Szeged*, **28**, 35 (1982).
- [29] Dingle, R.: *J. Mol. Spectr.*, **9**, 426 (1962).
- [30] Dingle, R.: *Acta Chem. Scand.*, **20**, 33 (1966).
- [31] Earnshaw, A., E. A. King, L. F. Larkworthy: *J. Chem. Soc., A*, 1048 (1968).
- [32] Earnshaw, A., E. A. King, L. F. Larkworthy: *J. Chem. Soc., A*, 2459 (1969).
- [33] Ebina, F., E. Kyuno, A. Uehara, R. Tsuchiya: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3120 (1975).
- [34] Faraglia, G., F. Maggio, R. Cefalu, R. Bosco, R. Barbieri: *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 177 (1969).
- [35] Figgis, B. N., J. Lewis: *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
- [36] Frasson, E., C. Panattoni, L. Sacconi: *Acta Cryst.*, **17**, 85 (1964).
- [37] Garnovskii, A. D., L. V. Orlova, O. A. Osipov, V. I. Minkin, J. J. Kukushkina: *Zh. Obshch. Khim.*, **38**, 1845 (1968).
- [38] Gerloch, M., J. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards: *Nature*, **212**, 809 (1966).
- [39] Gerloch, M., J. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards: *J. Chem. Soc. A*, 112 (1968).
- [40] Gerloch, M., F. E. Mabbs: *J. Chem. Soc. A*, 1598 (1967).
- [41] Gerloch, M., F. E. Mabbs: *J. Chem. Soc. A*, 1900 (1967).
- [42] Gullotti, M., A. Pasini: *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 129 (1975).
- [43] Gullotti, M., A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard: *Gazz. Chim. Ital.*: **102**, 855 (1972).
- [44] Hobday, M. D., T. D. Smith: *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 311 (1972).

- [45] *Holm, R. H.*: Acc. Chem. Res., **2**, 307 (1969).
- [46] *Inazu, T.*: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1065 (1966).
- [47] *Kato, M., Y. Muto, H. B. Jonassen, K. Imai, A. Harano*: Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1864 (1968).
- [48] *Kuge, Y., S. Yamada*: Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 3972 (1970).
- [49] *Kuge, Y., S. Yamada*: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 799 (1972).
- [50] *Kuma, H., S. Yamada*: Inorg. Chim. Acta, **15**, 213 (1975).
- [51] *Kuma, H., S. Yamada*: Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 2115 (1976).
- [52] *Lever, A. B. P.*, in *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. 7. eds. H. J. Emeleus and A. G. Sherpe, Acad. Press, N. Y., 1962., p. 27.
- [53] *Lewis, J., B. P. Lever, R. S. Nyholm*: J. Chem. Soc., 5262 (1962).
- [54] *Lewis, J., F. E. Mabbs, A. Richards*: Nature, **207**, 855 (1965).
- [55] *Lewis, J., F. E. Mabbs, A. Richards, A. S. Thornley*: J. Chem. Soc., A, 1993 (1969).
- [56] *Maden, H. S., T. N. Waters*: Coord. Chem. Rev., **17**, 137 (1975).
- [57] *Meuthen, B. M. V. Stackelberg*: Z. anorg. allg. Chem., **305**, 279 (1960).
- [58] *Miller, J. R.*, in *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. 4. eds. H. J. Emeleus and A. G. Sherpe, Acad. Press, N. Y., 1962., p. 133.
- [59] *Nishikawa, H., S. Yamada*: Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1154 (1964).
- [60] *Nishikawa, H., S. Yamada, R. Tsuchida*: Z. für Naturforsch., **17b**, 78 (1962).
- [61] *Pasini, A., M. Gullotti*: J. Coord. Chem., **3**, 319 (1974).
- [62] *Rao, C. N. R.*: Ultraviolet and Visible Spectroscopy., Butterworth, London, 1961.
- [63] *Ray, M. M. et al.*: Austr. J. Chem., **19**, 1737 (1966).
- [64] *Röhrscheid, F., R. E. Ernst, R. H. Holm*: J. Amer. Chem. Soc., **89**, 6472 (1967).
- [65] *Sacconi, L.*: Coord. Chem. Rev., **1**, 126 (1966).
- [66] *Sacconi, L.*, in *Transition Metal Chemistry*, ed. R. L. Carlin, Vol. 4. Marcel Dekker Inc., N. Y., 1968. p. 199.
- [67] *Sacconi, L., U. Campigli*: Inorg. Chem., **5**, 606 (1966).
- [68] *Sacconi, L., M. Ciampolini, F. Maggio, G. Del Re*: J. Am. Chem. Soc., **82**, 815 (1960).
- [69] *Selbin, J.*: Chem. Rev., **65**, 153 (1965).
- [70] *Selbin, J.*: Coord. Chem. Rev., **1**, 293 (1966).
- [71] *Selbin, J., L. H. Holmes, Jr., S. P. McGlynn*: J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1359 (1963).
- [72] *Weigold, H.*: Ph. D. Thesis, Adelaide Univ., 1965.
- [73] *Wells, A. F.*: Structural Inorg. Chemistry., Oxford Univ. Press, London, 1962., p. 918.
- [74] *West, B. O.*: J. Chem. Soc. London, 4944 (1960).
- [75] *Zelentsov, V. V.*: Russ. J. Inorg. Chem., **7**, 670 (1962).
- [76] *Yamada, S.*: Coord. Chem. Rev., **1**, 415 (1966); **2**, 83 (1967).
- [77] *Yamada, S., K. Iwasaki*: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1463 (1969).
- [78] *Yamada, S., K. Iwasaki*: Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1972 (1968).
- [79] *Yamada, S., Y. Kuge*: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 152 (1969).
- [80] *Yamada, S., Y. Kuge, K. Yamanouchi*: Inorg. Chim. Acta, **1**, 139 (1967).
- [81] *Yamada, S., Y. Kuge, K. Yamanouchi*: Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 406 (1970).
- [82] *Yamada, S., H. Nishikawa, K. Yamasaki*: Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 483 (1963).
- [83] *Yamada, S., H. Nishikawa, E. Yoshida*: Proc. Japan Academy, **40**, 211 (1964).
- [84] *Yamada, S., H. Nishikawa, E. Yoshida*: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 994 (1966).
- [85] *Yamada, S., E. Ohno, K. Yamanouchi*: Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 535 (1968).
- [86] *Yamada, S., A. Takeuchi*: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2549 (1969).
- [87] *Yamada, S., K. Yamanouchi*: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2543 (1969).
- [88] *Yamada, S., K. Yamanouchi*: Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1744 (1970).
- [89] *Yamada, S., E. Yoshida*: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2179 (1965).
- [90] *Yamanouchi, K., S. Yamada*: Inorg. Chim. Acta, **11**, 223 (1974).
- [91] *Yamanouchi, K., S. Yamada*: Inorg. Chim. Acta, **18**, 201 (1976).
- [92] *Yamatera, H.*: Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 95 (1958).

СТРУКТУРА ХЕЛАТОВ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ И ПОСТОЯННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Й. Часар

Обсуждена структура хелатов шиффовых оснований 21 металла переменной и постоянной валентности на основании изученных спектроскопических, магнитных и диэлектрических свойств.

THE STEREOCHEMISTRY OF FOUR- AND FIVE-COORDINATE SCHIFF BASE COMPLEXES OF COBALT(II) AND NICKEL(II)

By

J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 18th June, 1981)

The stereochemistry of chelate complexes of Co(II) and Ni(II) with Schiff bases derived from salicylaldehyde and various amines, both in the solid state and in solution, has been discussed on the basis of magnetic, dielectric and spectral properties.

Metal complexes of Schiff bases are of considerable interest in inorganic chemistry. It is well known that the coordination numbers and the configurations of transition metal complexes depend upon the ligands. Some excellent articles [1—8] have been published recently on this field; in several previous papers [9—20] we have discussed the properties of Ni(II) chelates of aromatic Schiff bases.

The present review discusses the stereochemistry of four- and five-coordinate Co(II) and Ni(II) chelates both as solids and in solution.

General remarks

The cobalt(II) and nickel(II) ions have $3d^7$ [$S=3/2$] and $3d^8$ [$S=1$] valence electron configurations. From Table I it can be seen that the magnetic properties of chelates of these ions are completely different [4,21—23], and the following general conclusions are drawn:

a) the square-planar Ni(II) complexes are diamagnetic; the Co(II) complexes are low-spin types with medium orbital contributions;

b) the magnetic moments of six-coordinate Ni(II) complexes lie in the range 2.9—3.3 B.M., while the corresponding Co(II) complexes show a high orbital contribution (the experimental values lie in the range 4.8—5.5 B.M.);

c) the tetrahedral Co(II) and Ni(II) complexes are paramagnetic, with a medium and a high orbital contribution, respectively; the total moments of the latter are concentration and temperature-dependent.

The stereochemistries of solid complexes have been well determined on the basis of the magnetic properties. The solid complexes give in solution or in the molten state a concentration and temperature-dependent equilibrium of various configurational isomers.

The various geometries of these chelates are also easily distinguishable on the

Table I

Magnetic properties of Co(II) and Ni(II) compounds of various geometries

	Co(II)	Ni(II)
$\Sigma 3d$	7	8
Ground state	4F	3F
$\mu_{s.o.}$ (B.M.)*	3.88	2.83
$[4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$	5.2	4.46
μ_{eff} (exper.)	1.9—5.5	0—4.3
μ_{eff} (square-planar)	1.9—2.4	0
μ_{eff} (tetrahedral)	4.3—4.8	3.3—4.1
μ_{eff} (octahedral)	4.8—5.5	2.9—3.3
$-\lambda$ (cm $^{-1}$)	180	315

* spin-only values

basis of their crystal field spectra. The diamagnetic square-planar Ni(II) chelates have only one medium intensity band and a shoulder, at around 20—22 kK; the tetrahedral and octahedral molecules show three well-defined bands with totally different energies and intensities [e.g. 1]. For Co(II) chelates with whatever geometries, term splitting must be taken into account [e.g. 4], the spectral properties of the individual forms being completely different.

The configurations of these complexes may change on dissolution in pyridine, depending on the ligand field and the steric hindrance of the substituents. When there is no steric hindrance, the molecules bind two pyridine molecules to form six-coordinate complexes. When the steric hindrance is considerable, the molecules retain their configurations even in pyridine, or binding with one pyridine molecule results in five-coordination. These facts are reflected clearly in the magnetic and spectral properties.

In non-coordinating solvents, different structural equilibria systems can be formed [1, 4, 24, 25]. The fundamental equilibria for four-coordinate Ni(II) and Co(II) complexes are the following:

- planar ($S=0$) \leftrightarrow tetrahedral ($S=1$), and
 planar ($S=1/2$) \leftrightarrow tetrahedral ($S=3/2$).

It must be noted that there are several other equilibria, involving species with an effective coordination number exceeding four.

From investigations of such equilibria, the following conclusions are drawn [25]:

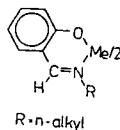
- ligands which stabilize a measurable amount of tetrahedral Ni(II) produce $\sim 100\%$ tetrahedral Co(II);
- ligands which stabilize a measurable amount of planar Co(II) produce $\sim 100\%$ square-planar Ni(II);
- the stability (enthalpy) difference between tetrahedral and planar Ni(II) is greater than that in the case of Co(II) (minimal ligand structural differences).

The dipole moment values too provide very useful information regarding stereochemical problems [e.g. 26]. A detailed discussion of the above characteristics is given below.

Discussion

Bis[N-n-alkylsalicylaldiminato]M(II) complexes.

The Co(II) and Ni(II) complexes (Structure 1) formed with the same ligands display very different properties

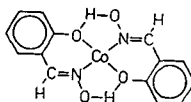


Structure 1

The values of the magnetic moments of the Co(II) complexes, ranging between 4.4 and 4.6 B.M. [27–29], are those predicted for a tetrahedral structure [30]. The Co(II) chelates are monomeric in benzene solution [29]. The tetrahedral structure is supported by the high dipole moments values (see Table II) and the spectra [31]. The reflectance spectra are very similar in shape to the spectra of the benzene solutions, so it is concluded that they maintain their structure in solution. The bands at around 8 and 16 kK can be assigned to the ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ and ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ transitions (Fig. 1, curves 2,3; Fig. 1/2,3).

The magnetic moments of the complexes in pyridine solution are higher (4.9–5.4 B.M.); this suggests that in solution the complexes coordinate two molecules of pyridine to become six-coordinate and octahedral [32]. The characteristic bands of the adducts can be found at around 10 and 18 kK (Fig. 1/4) (${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ and ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ transitions).

It is interesting that Co[HSAL-NH]_2 and Co[HSAL-N-OH]_2 are low-spin, with magnetic moments of 2.25 and 2.6 B.M. [28], respectively. The spectra of both compounds are characteristic of four-coordinate square-planar Co(II) complexes. If we assume a trans-planar structure, strong hydrogen bonds of N-H-O and O-H-O types (Structure 2), respectively, may be possible [33].



Structure 2

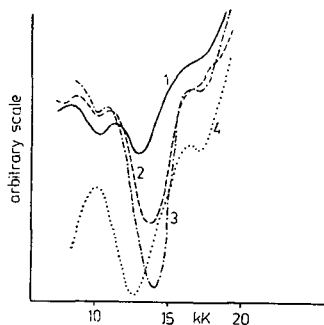


Fig. 1. Solution spectra of some Co(II) chelates. 1: $\text{Co[HSAL-N-CH}_3\text{]}_2$ in chloroform; 2: $\text{Co[HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{]}_2$ in ethanol; 3: $\text{Co[HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{]}_2$ in benzene; 4: $\text{Co[HSAL-N-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{]}_2$ in pyridine

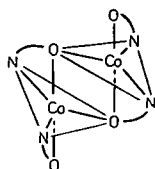
It was earlier supposed that $\text{Co[HSAL-N-CH}_3\text{]}_2$ was square-planar [34]; however, in the light of the magnetic (4.62 B.M. [27]) and spectral investigations (see Fig. 1/1)

Table II
Magnetic moments of some Co(II) complexes of various structures

Co(HSAL-N-alkyl) ₂ a)				Co(HSAL-N-R-N-HSAL) b)				Co(HSAL-NXphenyl) ₂ c)			
alkyl =	B.M. Solid	Conf.	μ(D)	R =	B.M. Solid	Conf.	X =	B.M. Solid	Conf.	B.M. In benzene	B.M. In pyridine
-CH ₃	4.62 ⁽²⁷⁾	P		-(CH ₂) ₂ ²⁻	2.28	S	-H	4.46 ⁽²⁰⁾	T	4.50 ⁹³	4.97 ⁽⁸³⁾
-C ₂ H ₅	4.28	T	4.67 ^a	-(CH ₂) ₃ ¹⁻	4.56 ⁽⁷¹⁾	T	-3-CH ₃	4.42 ⁽⁸³⁾	T	4.46 ⁹³	4.86 ⁽⁸³⁾
- <i>n</i> -C ₃ H ₇	4.35	T	4.69 ^b	-(CH ₂) ₄ ¹⁻	4.36 ⁽⁷¹⁾	T	-4-CH ₃	4.36 ⁽⁸³⁾	T	4.32 ⁹³	4.84 ⁽⁸³⁾
- <i>i</i> -C ₃ H ₇	4.38	T	4.62 ^b	-(CH ₂) ₅ ¹⁻	4.41 ⁽⁷¹⁾	T	-2-OCH ₃	4.48 ⁽⁸³⁾	T	insol.	4.54 ⁽⁸³⁾
- <i>n</i> -C ₄ H ₉	4.47 ⁽²⁰⁾	T	4.62 ^b	-(CH ₂) ₆ ¹⁻	4.33 ⁽⁷¹⁾	T	-3-OCH ₃	4.42	T	4.38	4.72
- <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	4.40	T	4.63 ^b	-(CH ₂) ₇ ¹⁻	4.65 ⁽⁷⁰⁾	T	-4-OCH ₃	4.34 ⁽⁸³⁾	T	4.33 ⁹³	4.84 ⁽⁸³⁾
- <i>i</i> -C ₄ H ₉	4.52	T	5.05 ^b	-(CH ₂) ₈ ¹⁻	4.65 ⁽⁷⁰⁾	T	-4-Cl	4.53 ⁽⁸³⁾	T	4.22 ⁹³	4.91 ⁽⁸³⁾
- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	4.42 ⁽²⁰⁾	T	4.62 ^a				-4-Br	4.34 ⁽⁸³⁾	T	4.56 ⁹³	4.74 ⁽⁸³⁾
-H	2.25	S					-4-F	4.45	T	4.50	4.90
-OH	2.6 ⁽²⁸⁾	S									

T: tetrahedral; S: square-planar; P: five-coordinated; a: M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino: *Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 73 (1961).
b: L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino: *Inorg. Chem.*, **3**, 1188 (1964);
c: L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino: *Inorg. Chem.*, **19**, 73 (1961).

this is not correct. X-ray measurements on single-crystals have shown that the complex is isostructural with the Zn(II) complex [35], so it has a five-coordinate (Structure 3) high-spin structure [36]. Its reflectance spectrum shows bands at 5.60, 11.40, 15.20



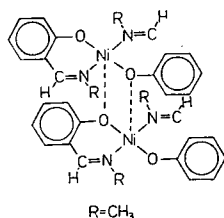
Structure 3

and 19.60 kK. In benzene solution the bands lie at 7.80, 11.80 and 12.50 kK, indicating the presence of tetrahedral forms. The strong concentration and temperature-dependences of the spectrum lead to the conclusion that in non-coordinating solvents equilibrium occurs between the tetrahedral monomeric and the five-coordinate dimeric forms [27]. In pyridine the spectrum of the N-CH₃ derivative shows bands at 10.30 and 17.80 kK, which indicate an octahedral adduct with two molecules of pyridine.

The N-*n*-alkyl (ethyl to *n*-decyl) derivatives of Ni(II) are all diamagnetic and trans-planar in the solid state; this structure is supported by X-ray [37, 38], dipole moment [37] and spectral [39, 40] investigations. In non-coordinating solvents at room temperature they are feebly paramagnetic and have a small dipole moment. In contrast to the former explanation [41–44], this behaviour may be interpreted by molecular association [39, 45]. The magnetic and dipole moments alternate as the chain increases in length, with maxima for odd numbers of

carbon atoms [37]. When R denotes *n*-alkyl, complexes of $\text{Ni}[\text{HSAL-N-R}]_2$ type dissolved in pyridine form sixcoordinated solvates, $\text{Ni}[\text{HSAL-N-R}]_2 \cdot \text{py}_2$.

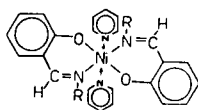
The first member of this series, $\text{Ni}[\text{HSAL-N-CH}_3]_2$, is an outstanding example of the anomalous Ni(II) complexes. It is diamagnetic, monomeric and essentially planar in the solid state, but it becomes partially paramagnetic in solution; in inert media magnetic moments in the range 1.7—2.4 B.M. have been reported [37, 38]. The magnetic moment and the near infrared absorption intensities show strong concentration and temperature-dependences [e.g. 40]. It may be concluded that the partial paramagnetism in inert solvents is predominantly, if not completely, a consequence of solute association. Above 456 K the solid complex is transformed into the buff-coloured γ -form [46], an insoluble polymer (Structure 4), $\mu_{\text{eff}} \sim 3.4$ B.M., the reflect-



Structure 4

tance spectrum of this compound indicating a distorted octahedral structure (Fig. 2/4) [10] obtained by means of bridging oxygen atoms.

The electronic spectra of these *N-n*-alkyl derivatives, measured in the solid state and in inert solvents, are practically identical (Fig. 2/1,2). In reflection the main band and a shoulder appear at 16.0—16.5 and 19.0—20.0 kK, respectively, which are assigned to the singlet-singlet transitions $^1\text{B}_{3g} \leftarrow ^1\text{A}_g$ and $^1\text{B}_{1g} \leftarrow ^1\text{A}_g$ [43, 47]. The paramagnetic bis-pyridine adducts (Structure 5) show two characteristic



Structure 5

bands (Fig. 2/3) at 10.0 and 18.0 kK, due to the $^3\text{B}_{1g}$, $^3\text{B}_{3g}$ and $^3\text{B}_{2g} \leftarrow ^3\text{B}_{3g}$ transitions, respectively [e.g. 40]. It must be noted that the ring substituents have no influence on the structures and properties of these compounds.

The spectra of these diamagnetic square-planar chelates in chloroform undergo a profound change upon addition of pyridine or other nitrogen bases. With increasing base concentration the absorption curves

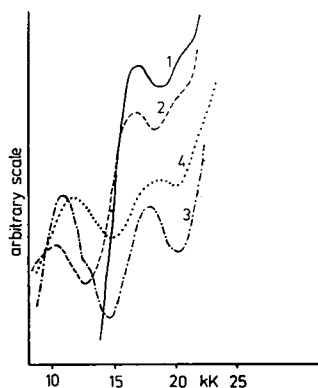


Fig. 2. Electronic spectra of $\text{Ni}[\text{HSAL-N-CH}_3]_2$. 1: reflectance spectrum; 2: in chloroform; 3: in pyridine; 4: reflectance spectrum of the paramagnetic isomer

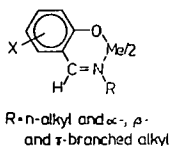
form a family of curves with an isobestic point, indicating the presence of only two species in solution, and two bands develop in the visible, characteristic of the octahedral bis-adducts. The log *K* values generally increase for ethyl- \rightarrow -*n*-amyl, but longer alkyl chains do not have any considerable influence upon the *K* values [10, 48–50]. This phenomenon may be interpreted by the inductive effects of the *R* groups [10, 48].

The dipole moments of the chelates measured in benzene are low ($0 < \mu(D) < 1$); a plot of $\mu(D)$ vs. *p*% ($p\% = 100 \cdot \mu_{\text{eff}}^2/3 \cdot 32$) gives to a good approximation a linear relationship.

The plot of log η (specific viscosity) vs. *n* (methyl \rightarrow dodecyl, *n* = 1–12) gives a straight line [12, 51].

Bis[N-branched-alkylsalicylaldiminato]M(II) complexes

From Table II it can be seen that $\text{Co}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$ and $\text{Co}[\text{HSAL-N-}s\text{-C}_4\text{H}_9]_2$ have paramagnetic moments of 4.38 and 4.40 B.M., respectively, these values being those predicted for a tetrahedral arrangement. This finding is also supported by the electronic spectra [32, 52]. The N-*t*-C₄H₉ derivative has a moment of 4.52 B.M.; it seems that, independently of the structure of the *R* group (Structure 6),



Structure 6

it always forms tetrahedral molecules. The bands in the spectra of these Co(II) chelates correspond to the ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ and ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ transitions. In pyridine the complexes coordinate two molecules of solvent to become six-coordinate and distorted octahedral. The bispyridine adducts are paramagnetic (>5 B.M.); the characteristic bands correspond to the ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ and ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ transitions.

The complexes $\text{Co}[3\text{-OCH}_3\text{-SAL-NR}]_2$ in the solid state and in non-donor solvents are all tetrahedral and of highspin type. When *R* is *n*-alkyl or phenyl, the electronic spectra show that these Co(II) complexes assume an octahedral configuration in pyridine [53], whereas the *t*-C₄H₉ derivative retains its tetrahedral configuration in pyridine; this behaviour is considered to be due to the steric conditions stemming from the bulky *t*-C₄H₉ group.

Totally different behaviour can be observed for the Ni(II) complexes (Table III). The N-*i*-C₃H₇, N-*i*-C₄H₉, N-*s*-C₄H₉ and N-*t*-C₄H₉ derivatives are paramagnetic with moments of around 3.3 B.M. On the basis of these moments, their reflectance spectra and the dipole moments, a tetrahedral, but somewhat distorted structure must be assigned to the chelates [54]. The N-*i*-C₅H₁₁ compound (γ -branched) has similar properties to those of the N-*n*-alkyl derivatives. The changes in the stereochemistry are determined primarily by the steric factors.

Table III
Magnetic and dipole moment data for some $Ni[XSAL-N-alkyl]_2$ type

No.	R =	X =	Solid		Solution		$\mu(D)^b$	p %
			B.M.	conf.	B. M.	conf.		
1	H	H	0	S	0.10 _a	S	—	—
2	CH ₃	H	0 ^[37]	S	1.92 _a ^[37]	S + A	0.88 ^[37]	34
3	C ₂ H ₅	H	0 ^[37]	S	0.91 _a ^[37]	S + A	0.63 ^[37]	8
4	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	0 ^[37]	S	1.25 _a ^[37]	S + A	0.73 ^[37]	14
5	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	3.28 ^d	T	2.14 _a ^[39]	T + S + A	2.51	42
6	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	0 ^[37]	S	0.89 _a ^[37]	S + A	0.66 ^[37]	7
7	<i>s</i> -C ₄ H ₉	H	3.36 ^[60]	T	1.98 _c	T + S + A	2.34 ^[45]	36
8	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	3.34	T	3.22 _a ^[39]	T + S + A	4.74 ^[45]	95
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	0 ^[37]	S	1.06 _a ^[37]	S + A	0.79 ^[37]	10
10	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	H	0	S	1.06 _a	T + S + A	—	10
11	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H	0	S	1.29 _a	S + A	—	15
12	CH ₃	3-CH ₃	0 ^d	S	0 _a ^[40]	S	—	—
13	CH ₃	5-CH ₃	0 ^d	S	0.79 _a ^[40]	S + T	—	6
14	CH ₃	3- <i>i</i> -C ₃ H ₇	0 ^d	S	0 _a ^[40]	S	—	—
15	CH ₃	5- <i>i</i> -C ₃ H ₇	0 ^d	S	0.80 _a ^[40]	S + T	—	6
16	C ₂ H ₅	5- <i>i</i> -C ₃ H ₇	0 ^d	S	0.51 _a ^[40]	—	—	2

a: in CHCl₃; b: in benzene; c: in *o*-xylene; 0: octahedral; A: associates; d: R. H. Holm: *Advances in the Chemistry of the Coord. Compounds*, MacMillan Co., N. Y., 1961, p. 341.

The magnetic moments of these tetrahedral chelates are lower than those of $[NiX_4]$ type complexes [23], this being due to the decrease of the orbital contributions [55, 56] caused by the delocalization of the unpaired electrons. The magnetic moments, the cryoscopic data and the electronic spectra [40] (see Fig. 3/1-4) measured in non-coordinating solvents suggest the following equilibria in solution:

square-planar \leftrightarrow tetrahedral \leftrightarrow associated forms.

Similarly to those of the $[NiX_4]$ type complexes [57, 58], the spectra of the *i*-, *s*- and *t*-derivatives contain several bands between 6.0 and 20.0 kK, which are due to the spinallowed and spin-forbidden ($^1T_2 \leftarrow$, $^1E \leftarrow$) transitions.

The dependence on the steric effects of the *R* groups is exemplified by the fact that the *N-n*-C₄H₉ chelate is predominantly square-planar, both in the solid state and in non-coordinating solvents, while the bulky *N-t*-C₄H₉ derivative is tetrahedral. The geometries of the *N-s*-alkyl complexes are hardly dependent on the aldehydesubstituents; the percentage of paramagnetic forms increase in the order *n*-alkyl < *s*-alkyl < *t*-alkyl. The dipole moment values are in accordance with the above findings. The stabilities of the three species change with decreasing temperature in the sequence octahedral (associates) > square-planar > tetrahedral.

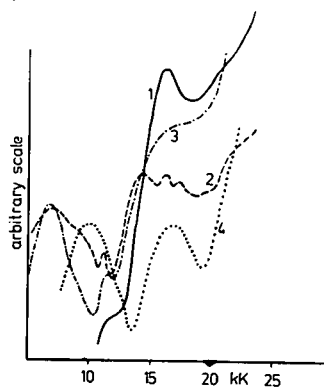
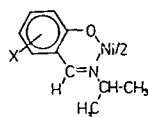


Fig. 3. Spectra of Ni(II) chelates.
1: reflectance curve of $Ni[HSAL-N-n-C_3H_7]_2$; 2: in the solid state; 3: in benzene; 4: in pyridine

CsÁSZÁR ET AL. [14] have studied the electronic spectra of $\text{Ni}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$ and $\text{Ni}[\text{HSAL-N-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$ in N-bases as solvents, *e.g.* pyridine, picolines, lutidines. The solution spectra measured in 2,4- and 2,6-lutidines correspond to the reflectance spectra, while in 3- and 4-picolines and in 3,4- and 3,5-lutidines bands appear which can be assigned to the distorted octahedral forms of the bis-adducts. This behaviour can be interpreted by the steric effects of the substituents in the chelate molecules and in the N-bases, respectively. The spectra in N-substituted ethylenediamines similarly suggest a six-coordinate structure; the ligand field bands shift toward the lower energy region in the order



In the case of N-*n*-alkyl derivatives the ring substituents X have a negligible effect on the stereochemistry. The structure assumed for these complexes (Structure 7)



Structure 7

is largely determined by the substituents X (Table IV). If $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ and $\text{X} = 3\text{-CH}_3$, 3-Cl, 5- CH_3 , 5-Cl, 5- $n\text{-C}_3\text{H}_7$ or 4,6-(CH_3)₂, the solid complexes are diamagnetic and square-planar [1, 59, 60], while the derivatives with $\text{X} = 5\text{-C}_2\text{H}_5$, 3- $t\text{-C}_4\text{H}_9$, 4- CH_3 , 4,5-(CH_3)₂, 3- C_2H_5 or 3- $i\text{-C}_3\text{H}_7$ are paramagnetic and tetrahedral. In non-coordinating solvents the paramagnetic moments decrease and equilibrium is observed between the tetrahedral and square-planar forms. An X substituent in the 4-, 5- and 6-

Table IV

Magnetic and dipole moment data for several $\text{Ni}[\text{XSAL-}n\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$ type complexes

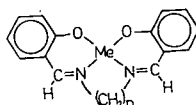
No.	X =	Solid		Solution		$\mu(\text{D})^b$	p %
		B.M.	conf.	B.M.	conf.		
17	-3-Cl	0 ^[45]	S	2.06 _c	S+T	2.41 ^[45]	39
18	-5-Cl	0 ^[45]	S	2.17 _a ^[45]	S+T	3.19 ^[45]	43
19	-3- CH_3	0 ^[60]	S	2.20 _c ^[60]	S+T	2.15	44
20	-4- CH_3	3.29 ^d	T	2.36 _a ^d	S+T	2.30	51
21	-5- CH_3	0 ^d	S	2.33 _a ^d	S+T	2.77	50
22	-4,5-(CH_3) ₂	3.27 ^d	T	2.47 _a ^d	S+T	—	56
23	-4,6-(CH_3) ₂	0 ^d	S	0.93 _a ^d	S+T	—	8
24	-3- C_2H_5	3.30 ^[60]	T	2.48 _c ^[60]	S+T	2.54	56
25	-5- C_2H_5	3.27 ^d	T	2.26 _a ^d	S+T	2.60	47
26	-5- $n\text{-C}_3\text{H}_7$	0 ^d	S	2.19 _a ^d	S+T	2.30	44
27	-3- $i\text{-C}_3\text{H}_7$	3.33 ^[60]	T	2.73 _c ^[60]	S+T	3.15	68
28	-3- $t\text{-C}_4\text{H}_9$	3.30 ^[60]	T	3.16 _c ^[60]	S+T	4.91	92

a: in CHCl_3 ; b: in benzene; c: in toluene; d: R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek: J. Amer. Chem. Soc., 86,379 (1964).

positions does not have an important effect on the equilibrium, whereas the 3-X substituents cause serious steric hindrance. From Table III it can be seen that the $p\%$ values change in the sequence $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9$. In pyridine, paramagnetic distorted octahedral bis-adducts are formed [8, 61].

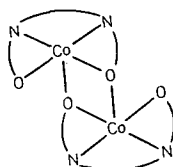
N,N' Polymethylenebis(salicylaldiminato)M(II) complexes

Both $\text{Co}[\text{HSALEN}]$ (Table II) and $\text{Ni}[\text{HSALEN}]$ are low-spin type complexes, with $\mu_{\text{eff}} = 2.24$ B.M. [30, 62] and 0 B.M., respectively (Structure 8).



Structure 8

$\text{Co}[\text{HSALEN}]$ was first reported by PFEIFFER ET AL. [63]. Structural investigations [64, 65] have shown that dimerization results from the interaction between the Co atoms and the phenolic oxygen atoms (Structure 9) of adjacent pairs of molecules.



Structure 9

In this manner the cobalt becomes five-coordinated in a distorted rectangular-based pyramid, with an intermolecular Co-O distance of 2.25 Å. The high affinity of $\text{Co}[\text{HSALEN}]$ for molecular oxygen is well known [66–69]. No change in magnetism can be observed between the solid and the solution [70, 71]. The electronic spectrum has a structure characteristic of planar tetradentate type Co(II) complexes (Fig. 4/2); only one ligand field band of medium intensity appears in the near infrared range (about 9 kK, $\log \epsilon \sim 1.3$) [33, 72]. It is characteristic that the oscillator strength of this band is very small, indicating that this peak may be ascribed to a spin-forbidden d-d transition ($^4A_{2g} \leftarrow ^2B_{2g}$ or $^4E_g \leftarrow ^2B_{2g}$) [73].

The magnetic and spectral properties show that a change in stereochemistry occurs when the di-imine bridge is lengthened from two to seven or more methylene

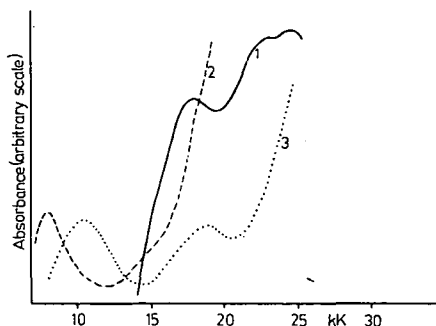


Fig. 4. Reflectance spectra of 1: $\text{Ni}[\text{HSALEN}]$; 2: $\text{Co}[\text{HSALEN}]$; 3: $\text{Ni}[\text{HSALEtmda}]$ (tmda = tetramethylenediamine)

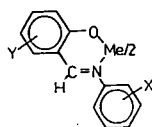
groups [70, 71, 74]. These polymethylene derivatives have paramagnetic moments of about 4.3–4.7 B.M., which are characteristic of tetrahedral compounds [70, 74] (see Table II). The complex bis(N-phenylsalicylaldiminato)Co(II) has been shown by spectral and other evidence to have pseudo-tetrahedral geometry [75] and the spectra of these polymethylene derivatives are similar to that of the phenyl compound and other bis-bidentate pseudo-tetrahedral Co(II) complexes [74]. The bands in the range 8–10 kK are best assigned as low-symmetry components of the second tetrahedral d^7 transition (${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$), while the band in the region 17–19 kK may be attributed to the ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ transition [74].

On the basis of these experimental results it is concluded that when three to seven bridging methylene groups are present, sufficient flexibility is introduced into the tetradentate ligands to allow them to adopt a pseudo-tetrahedral geometry about the Co(II). Substituents on the ethylene bridge cause no change in the stereochemistry [33]. It is interesting to note that the complex $\text{Co}[3\text{-OCH}_3\text{-SALen}]$ is paramagnetic ($\mu_{\text{eff}} = 4.60$ B.M.) and its spectra suggests tetrahedral geometry [82].

$\text{Ni}[\text{HSALen}]$, first reported by DUBSKY and SOKOL [76], exists as centrosymmetric dimers in the solid state, incorporating approximately planar $\text{Ni}[\text{HSALen}]$ units; the Ni-Ni distance is 3.21 Å [77]. The diamagnetism [78] of this complex is typical for planar nickel compounds, and this magnetic property is also maintained in solutions of coordinating and non-coordinating solvents [79]. The spectra measured in the solid and in solution [20, 80] are quite similar (Fig. 4/1), the single band being assigned to the ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ transition [43]; the other d-d bands are hidden by the intense $\pi^* \leftarrow \pi$ transitions. In pyridine the spectrum remains unchanged; no pyridine adduct is formed [20]. An increased solvating ability found on increasing the number of bridging methylene units in the ligand molecule is presumably due to a corresponding weakening of the ligand field [81]. The spectra and the magnetic moments of the polymethylene derivatives indicate distorted octahedral symmetry (Fig. 4/3). They form bis-pyridine adducts, the spectra of which show the octahedral bands; with increasing number of methylene groups these shift towards the lower energy region [20].

Bis[N-arylsalicylaldiminato]M(II) complexes

(Structure 10). According to X-ray investigations [75] $\text{Co}[\text{HSAL-N-C}_6\text{H}_5]_2$



Structure 10

has a pseudo-tetrahedral structure; its spectrum shows three bands, at 7.6, 10.7 and 19.23 kK [29], which can be assigned to the ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$, ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ and ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ transitions.

All the $\text{Co}[\text{XSAL-N-YC}_6\text{H}_4]_2$ type complexes are paramagnetic (Table II), indicating a tetrahedral arrangement; this property does not change in solution. In pyridine the moments are between 4.8 and 5.2 B.M., so it may be concluded that bis-pyridine adducts with distorted octahedral structure are formed [29, 84]. Dissolu-

tion of $\text{Co}[\text{HSAL-N-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$ in pyridine yields only a mono-pyridine adduct [6, 86] (see Fig. 5/1,2).

A significant difference is observed between the spectra of $\text{Co}[\text{HSAL-N-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$ and $\text{Co}[\text{HSAL-N-4-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$; that of the latter is typical of a tetrahedral complex. However, the spectrum of the 2-OCH₃ derivative is completely different from that of a tetrahedral Co(II) complex. It is most likely that the OCH₃ group at the 2-carbon position may be weakly bound to the Co(II) ion [84, 85]. In pyridine the weak bond is broken and a bis-adduct will be formed [8].

The structure of the Ni(II) complexes is dependent on the substituents both of the N-phenyl and of the aldehyde ring (Table V) [89].

The 2,4- 2,5- and 2,6-dimethyl and the 2-methyl complexes (Fig. 5/3) are diamagnetic solids and the first three are monomeric [39, 87] and completely diamagnetic in solution; the *o*-tolyl species is weakly paramagnetic in non-coordinating solvents. The 2-OCH₃ complex is paramagnetic, with a magnetic moment corresponding to two unpaired electrons. Detailed investigations clearly show that this complex is monomeric and octahedral in non-donor solvents [39, 87]. Examination of metal chelate scale models reveals that the effects of 2- and/or 2,6-substituents tend to constrain rotation of the aryl group about the N-C bond, thereby tending to keep the group

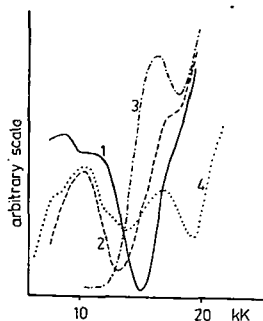


Fig. 5.: Electronic spectra of
1: $\text{Co}[\text{HSAL-N-2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$
in benzene;
2: $\text{Co}[\text{HSAL-N-2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$
in pyridine;
3: $\text{Ni}[\text{HSAL-N-2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$
in the solid state;
4: $\text{Ni}[\text{HSAL-N-3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$
in reflection

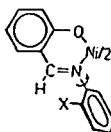
Table V

Magnetic and dipole moment data and stereochemistry of some $\text{Ni}[\text{YSAL-N-Xphenyl}]_2$ type complexes

No.	X =	Y =	Solid		Solution		$\mu(\text{D})^b$	p %
			B. M.	conf.	B. M.	conf.		
29	H	H	0 ^[89]	S	2.93 ^[89] _a	S + A	2.68	79
30	2-CH ₃	H	0 ^[89]	S	1.00 _a	S + A	1.04	9
31	3-CH ₃	H	3.34 ^[89]	T	3.16 ^[89] _a	T + S + A	4.40	92
32	4-CH ₃	H	3.28 ^[89]	T	3.03 ^[89] _a	T + S + A	4.32	84
33	2-OCH ₃	H	3.25	T	2.22 _a	T + S + A	—	45
34	3-OCH ₃	H	3.24	T	3.11 _a	T + S + A	—	89
35	4-OCH ₃	H	3.28	T	3.02 _a	T + S + A	3.82	84
36	3-Cl	H	3.39 ^[89]	T	3.20 ^[89] _a	T + S + A	4.48	94
37	4-Cl	H	3.34 ^[89]	T	3.14 ^[89] _a	T + S + A	4.15	91
38	3,5-(CH ₃) ₂	H	3.33 ^[89]	T	3.28 ^[89] _a	T + S + A	4.52	99
39	3,4-(CH ₃) ₂	H	3.27 ^[89]	T	3.24 ^[89] _a	T + S + A	4.65	96
40	3,4,5-(CH ₃) ₃	H	3.18	T	2.64 _c	T + S + A	3.08	64
41	2,4-(CH ₃) ₂	H	0 ^[89]	S	0 ^[89] _a	S	—	—
42	2,5-(CH ₃) ₂	H	0 ^[89]	S	0 ^[89] _a	S	—	—
43	H	5-CH ₃	0	S	2.95 ^[89] _a	S + A	3.56	80
44	H	3- <i>i</i> -C ₃ H ₇	0 ^[89]	S	0.48 ^[89] _a	S + A	—	2

a: in CHCl₃; b: in benzene; c: in acetonitrile.

more nearly, but not exactly, normal to the rest of the molecule, which is taken as essentially planar (Structure 11).



Structure 11

The 3- and 4-X-phenyl complexes are paramagnetic, tetrahedral solids; in non-donor solvents the lowering of the moments and molecular association have been observed (Fig. 5/4). The magnetic moments and the intensity of the d-d bands are strongly concentration and temperature-dependent; in solution, equilibrium occurs between the square-planar, tetrahedral and associated species. In pyridine, bis-adducts form (with the exception of the 2,6-X₂ species) with normal paramagnetism and octahedral arrangement [8].

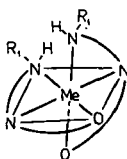
All diamagnetic complexes exhibit only one observable band in the visible (16—16.5 kK); the paramagnetic molecules show a band at around 11.0—13.0 kK, which is due to associates. With increasing temperature the intensity of this band decreases, while a new band corresponding to the tetrahedral form appears.

The Ni[XSAL-N-C₆H₅]₂ type complexes, independently of the aldehyde substituents, are diamagnetic and square-planar. In non-donor solvents they show a partial paramagnetism, dependent on the substituents, and a tetrahedral/square-planar equilibrium may be assumed [8, 88].

M[XSALen-N(R₁)(R₂)]₂ type complexes

Complexes of the general formula Co[XSALen-N(R₁)(R₂)]₂ are generally orange or red in colour and all the compounds are of high-spin type, the values of μ_{eff} ranging between 4.1 and 4.7 B.M.

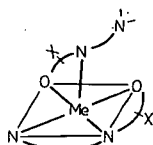
On the basis of the electronic spectra, three main types are exhibited. The spectrum of type I is characteristic of a distorted octahedral structure, showing two bands, at 9.3 and 11.5 kK (Fig. 6/1) [90]. The complexes of this type have high dipole moments (~6.9 D) and they must have a cis-octahedral structure (Structure 12).



Structure 12

The second type of complex has a spectrum characteristic of tetrahedral Co(II) complexes (~7.7, 11.2 and 18 kK) (Fig. 6/3) [29]; the dipole moments are about 3.5 D.

The spectrum of type III has three bands at 6.70, 11.40 and 16.80 kK; this spectrum is exhibited by the five-coordinated distorted square-pyramidal Co(II) complexes (Structure 13) (Fig. 6/2) [91].



Structure 13

In pyridine solution, all the Co(II) complexes, with the exception of the type I complexes, have a spectrum with two bands, at 10.0 and 17.0 kK, characteristic of octahedral bis-pyridine adducts [29].

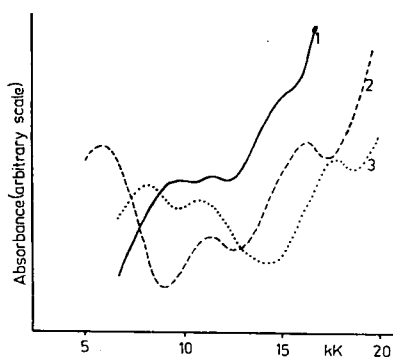


Fig. 6. Reflectance spectra of

- 1: $\text{Co}[\text{HSALEN-NHCH}_3]_2$;
- 2: $\text{Co}[5\text{-Cl-SALEN-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$;
- 3: $\text{Co}[\text{HSALEN-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$

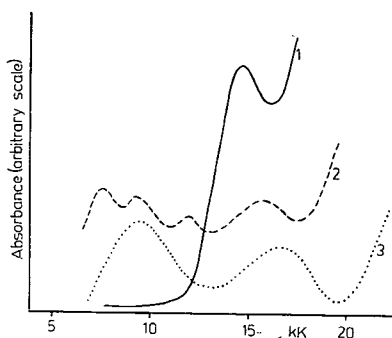


Fig. 7. Reflectance spectra of

- 1: $\text{Ni}[3\text{-CH}_3\text{-SALEN-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$;
- 2: $\text{Ni}[5\text{-Cl-SALEN-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$;
- 3: $\text{Ni}[\text{HSALEN-N}(\text{CH}_3)_2]_2$

A great number of $\text{Ni}[\text{XSALEN-N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)]_2$ complexes are known. The complexes with $\text{X}=\text{R}_1=\text{H}$ and $\text{R}_2=n\text{-alkyl}$ are octahedral; they do not change in solution and form no pyridine adducts. If $\text{X}=\text{H}$ and $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, the complex is tetrahedral in the solid state and in solution, and in pyridine it forms bis-adducts. The complexes with $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ and $\text{X}=\text{H}$, 3-Cl or 5-Cl are paramagnetic, with μ_{eff} in the range 3.2–3.3 B.M. When $\text{X}=\text{H}$ the complex is octahedral. The 3-Cl and 5-Cl derivatives are five-coordinated distorted square-based pyramids.

In non-coordinating solvents the equilibria can be represented by the following scheme:

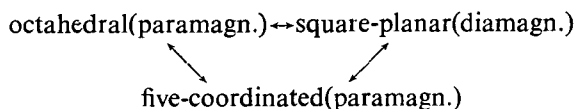


Table VI
Magnetic and dipole moment data of $Ni[XSA]en-N(R_1)(R_2)_2$ complexes

No.	X =	R ₁ =	R ₂ =	Solid		Solution		$\mu(D)^b$	p %
				B. M.	conf.	B. M.	conf.		
45	H	H	CH ₃	3.13 ^[94]	0	3.16 _a	0	8.78 ^[94]	
46	H	H	C ₂ H ₅	3.10 ^[94]	0	3.14 _a	0		
47	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.13 ^[94]	0	3.15 _a	0	8.09 ^[94]	
48	H	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	3.12 ^[94]	0	3.15 _a	0		
49	H	H	CH ₂ -C ₆ H ₅	3.28 ^[94]	0	3.18 _a	0		
50	3-CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.08 ^[94]	0	3.11 _a			
51	5-CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.10 ^[94]	0	3.12 _a	0	8.31 ^[94]	
52	5-C ₂ H ₅	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.13 ^[94]	0	3.10 _a	0		
53	5-Cl	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.16 ^[94]	0	3.18 _a	0	10.05 ^[94]	
54	H	CH ₃	CH ₃	3.20 ^[95]	0	c)			
55	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3.06 ^[95]	0	2.88 _a ^[95]	S + P		76
56	3-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0 ^[95]	S	2.06 _a ^[95]	S + O + P		39
57	3-Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3.30 ^[95]	P	2.29 _a ^[95]	S + O + P		48
58	5-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5 ^[95]	S	2.46 _a ^[95]	S + O + P		56
59	5-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0 ^[95]	S	2.53 _a ^[95]	S + O + P		59
60	5-Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3.30 ^[95]	P	3.15 _a ^[95]	S + O + P		91

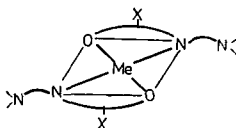
a: in CHCl₃, b: in benzene; c: insoluble.

In pyridine the compounds are transformed into octahedral adducts. Other examples may be found in the literature [92, 93].

The reflectance and absorption spectra of the compounds with $X=R_1=H$ show bands at 11.4–12.0 and 17.0–18.5 kK. These data and the high dipole moments (>8 D) (see Table VI) suggest a *cis*-octahedral structure [39, 90] and the complexes do not form pyridine adducts [94]. It may be concluded that the $R_2=$ *n*-alkyl or benzyl groups exert a strong electron-releasing influence and no determining steric hindrance [94].

The spectra of the compounds with $R_1=R_2=C_2H_5$ (see Fig. 7) are very complicated. In non-donor solvents the characteristic bands of the octahedral, tetrahedral and five-coordinated species can be observed [*e.g.* 95, 96]. *p*% is strongly dependent on the solvent; at high temperature the percentage of the planar form increases.

The compounds with $R_1=H$ and $R_2=o$ -Xphenyl are all diamagnetic and square-planar (Structure 14), regardless of the nature of the ring substituent X [94].



Structure 14

Their reflectance spectra are characteristic of square-planar complexes. When $R_1=H$ and $R_2=$ phenyl or *p*-Xphenyl, the complexes are octahedral or square-planar, depending on X.

Further detailed discussions are to be found in the literature [5,97–99].

References

- [1] Sacconi, L.: Transition Metal Chemistry, ed. R. L. Carlin, Marcel Dekker Inc., New York, 1968, Vol. 4., p. 199, and references therein.
- [2] Miller, J. R.: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, ed. H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Vol. 4., Acad. Press., New York, p. 133.
- [3] Nyholm, R. S.: Chem. Rev., **53**, 263 (1953).
- [4] Carlin, R. L.: Transition Metal Chemistry, ed. R. L. Carlin, Marcel Dekker Inc., New York, 1968., p. 1., and references therein.
- [5] Sacconi, L.: Coord. Chem. Rev., **1**, 126, 192 (1966).
- [6] Yamada, S.: Coord. Chem. Rev., **2**, 83 (1967).
- [7] Furlani, C.: Coord. Chem. Rev., **3**, 141 (1967).
- [8] Yamada, S., *et al.*: Coord. Chem. Rev., **3**, 247 (1968).
- [9] Császár, J.: Acta Chimica (Budapest), **32**, 343 (1962).
- [10] Császár, J.: Acta Chimica (Budapest), **34**, 389 (1962).
- [11] Császár, J., J. Szeghalmi: Acta Phys. et Chem. Szeged, **12**, 117 (1966).
- [12] Császár, J., I. Barta: Acta Chimica (Budapest), **69**, 77 (1971).
- [13] Császár, J., E. Horváth: Acta Chimica (Budapest), **71**, 185 (1972).
- [14] Császár, J., I. Barta: Acta Chimica (Budapest), **71**, 269 (1972).
- [15] Császár, J., L. Kiss: Acta Chimica (Budapest), **78**, 17 (1973).
- [16] Császár, J.: Acta Chimica (Budapest), **82**, 201 (1974).
- [17] Császár, J., L. Balog: Acta Chimica (Budapest), **86**, 3 (1975).
- [18] Balog, J., J. Császár: Acta Chimica (Budapest), **86**, 365 (1975).
- [19] Császár, J., J. Balog: Acta Chimica (Budapest), **87**, 321 (1975).
- [20] Császár, J., J. Balogh: Acta Chimica (Budapest), **87**, 331 (1975).

- [21] Griffith, J. S.: The Theory of Transition-Metal Ions., Cambridge Univ. Press., 1961., p. 274.
- [21] Griffith, J. S.: The Theory of Transition-Metal Ions., Cambridge Univ. Press., 1961., p. 274.
- [22] Schlapp, R., W. G. Penney: Phys. Rev., **42**, 666 (1932).
- [23] Gill, N. S., R. S. Nyholm: J. Chem., Soc., 3997 (1959).
- [24] Everett, G. W., R. H. Holm: J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2442 (1966) and references therein.
- [25] Everett, G. W., R. H. Holm: Inorg. Chem. **7**, 776 (1968).
- [26] Sorriso, S.: Chem. Rev., **80**, 313 (1980).
- [27] Sacconi, L., M. Ciampolini, G. P. Speroni: J. Amer. Chem. Soc., **87**, 3102 (1965).
- [28] Mellor, D. P., D. P. Craig: J. Proc. Roy. Soc., N. S. W., **74**, 475 (1941).
- [29] Sacconi, L., M. Ciampolini, F. Maggio, F. P. Cavasino: J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3246 (1962).
- [30] Figgis, B. N., R. S. Nyholm: J. Chem. Soc., 338 (1959).
- [31] Ballhausen, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory., McGraw-Hill Co., New York, 1962., and references therein.
- [32] Nishikawa, H., S. Yamada: Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1154 (1964).
- [33] Nishikawa, H., S. Yamada: Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 8 (1964).
- [34] Nishikawa, H., S. Yamada, R. Tsuchida: Z. anorg. allg. Chem., **316**, 278 (1962).
- [35] Orioli, P. L., L. Sacconi, M. Di Vaira: Chem. Comm., **1**, 103 (1965).
- [36] Wells, A. F.: Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press., London, 1962., p. 918
- [37] Sacconi, L., P. Paoletti, G. Del Re: J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4062 (1957).
- [38] Frasson, E., C. Panattoni, L. Sacconi: J. Phys. Chem., **63**, 1908 (1959).
- [39] Sacconi, L., P. Paoletti, M. Ciampolini: J. Amer. Chem. Soc., **85**, 411 (1963).
- [40] Holm, R.: J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4683 (1961).
- [41] French, H. S., M. Z. Megee, E. Sheffield: J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1924 (1942).
- [42] Basolo, F., W. R. Matoush: J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5663 (1953).
- [43] Maki, G.: J. Chem. Phys., **28**, 651 (1958); **29**, 162, 1129 (1958).
- [44] Ballhausen, C. J., A. D. Liehr: J. Amer. Chem. Soc., **81**, 538 (1959).
- [45] Sacconi, L., M. Ciampolini, N. Nardi: J. Amer. Chem. Soc., **86**, 819 (1954).
- [46] Harris, C. M., S. L. Lenzer, R. L. Martin: Austr. J. Chem., **11**, 331 (1958).
- [47] Ferguson, J.: J. Chem. Phys., **34**, 611 (1960).
- [48] Császár, J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68**, 389 (1952).
- [49] Császár, J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68**, 440 (1952).
- [50] Sacconi, L., G. Lombardo, R. Ciofalo: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4182 (1960).
- [51] Charles, R. G.: J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1793 (1959).
- [52] Nishikawa, H., S. Yamada, R. Tsuchida: Z. Naturforsch., **17**, 78 (1952).
- [53] Yoshida, E., S. Yamada: Bull. Chem. Soc. Japan, **4**, 1395 (1957).
- [54] Sacconi, L., P. L. Orioli, P. Paoletti, M. Ciampolini: Proc. Chem. Soc., 255 (1962).
- [55] Figgis, B. N., et al.: Nature, 1138 (1964); J. Chem. Soc., A, 1411 (1966).
- [56] Sacconi, L., M. Ciampolini, U. Campigli: Inorg. Chem., **4**, 407 (1965).
- [57] Furlani, C., G. Morpurgo: Z. phys. Chem., N. F., **28**, 93 (1961).
- [58] Goodgame, D. M. L., M. Goodgame, F. A. Cotton: J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4161 (1961).
- [59] Braun, R. L., E. C. Lingafelter: Acta Cryst., **21**, 546 (1966).
- [60] Holm, R. H., K. Swaminathan: Inorg. Chem., **2**, 181 (1963).
- [61] Yamada, S., Y. Kuge, K. Yamanouchi: Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1864 (1967).
- [62] Nishida, Y., S. Kida: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 461 (1972).
- [63] Pfeiffer, P., et al.: Justus Liebig's Ann. Chem., **503**, 84 (1933).
- [64] Bruckner, S., M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio: Acta Cryst., Sect. B., **25**, 1671 (1969).
- [65] Isasi De R., S. L. Holt, B. Post: Inorg. Chem., **10**, 1498 (1971).
- [66] Tsumaki, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 252 (1938).
- [67] Rampazzo, L., P. Silvestroni, A. Trazz: Ric. Sci., **37**, 648 (1967).
- [68] Crumbliss, A. L., F. Basolo: J. Amer. Chem. Soc., **92**, 55 (1970).
- [69] Calderazzo, F., et al.: J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 379 (1966); J. Chem. Soc., A, 946 (1969).
- [70] Weigold, H., B. O. West: J. Chem. Soc., A, 1310 (1967).
- [71] Manassen, J.: Inorg. Chem., **9**, 966 (1970).
- [72] Yamada, S.: Coord. Chem. Rev., **1**, 415 (1966).
- [73] Cotton, F. A., R. H. Holm: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2979 (1960).
- [74] Hariharan, M., F. L. Urbach: Inorg. Chem., **8**, 556 (1969).
- [75] Frasson, E., C. Panattoni: Z. Krist., **116**, 154 (1961).
- [76] Dubsky, J. V., A. Sokol: Collect. Czech. Chem. Comm., **3**, 548 (1931).
- [77] Shkolnikova, L. M., et al.: J. Strukt. Chem. USSR., **11**, 819 (1970).

- [78] *Willis, J. B., D. P. Mellor*: J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1237 (1947).
[79] e. g. *Hobday, M. D., T. D. Smith*: Coord. Chem. Rev., **9**, 311 (1972) and references therein.
[80] *Clark, H. C., A. L. Odell*: J. Chem. Soc., 520 (1956).
[81] *Holm, R. H.*: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5632 (1960).
[82] *Biradar, N. S., M. A. Pujar, V. R. Marathe*: J. Indian Chem., **9**, 712 (1971).
[83] *West, B. O.*: J. Chem. Soc., 1374 (1962).
[84] *Nishikawa, H., S. Yamada*: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1506 (1965).
[85] *West, B. O.*: Nature, **173**, 1187 (1954); J. Chem. Soc., 3115 (1952); 4944 (1960).
[86] *Yamada, S., H. Nishikawa*: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 683 (1965).
[87] *Sacconi, L., M. Ciampolini*: J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1750 (1963).
[88] *Yamada, S., et al.*: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 131 (1969).
[89] *Holm, R. H., K. Swaminathan*: Inorg. Chem., **1**, 599 (1962) and references therein.
[90] *Sacconi, L., M. Ciampolini*: J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1750 (1963).
[91] *Sacconi, L., P. L. Orioli, M. Di Vaira*: J. Amer. Chem. Soc., **87**, 2059 (1965).
[92] *Sacconi, L., M. Ciampolini, G. P. Speroni*: Inorg. Chem., **4**, 1116 (1965).
[93] *Dori, Z., H. B. Gray*: Inorg. Chem., **7**, 889 (1968).
[94] *Sacconi, L., P. Nannelli, U. Campigli*: Inorg. Chem., **4**, 818 (1965).
[95] *Sacconi, L., P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli*: Inorg. Chem., **4**, 943 (1965).
[96] *Ciampolini, M., N. Nardi*: Inorg. Chem., **6**, 445 (1967).
[97] *Sacconi, L., N. Nardi, F. Zanobini*: Inorg. Chem., **5**, 1872 (1966).
[98] *Sacconi, L., I. Bertini, F. Mani*: Inorg. Chem., **6**, 262 (1967).
[99] *Furlani, C.*: Coord. Chem. Rev., **3**, 141 (1968).

СТЕРЕОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)
С КООРДИНАЦИОННЫХ ЧЛЕНОВ ЧЕТЫРЕ И ПЯТЬ С ШИФФОВЫМИ
ОСНОВАНИЯМИ

И. Часар

На основании магнитных, диэлектрических и спектроскопических свойств хелатных комплексов Co(II) и Ni(II) с шиффовыми основаниями, полученными из салицилальдегида и различных аминов, обсуждена их структура как в твердом состоянии, так и в растворах.

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Э. М. КУРАМШИН, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ
Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК и А. МОЛНАР
Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 20 декабря 1981 г.)

Рассмотрены и обобщены результаты экспериментального изучения кинетики и механизма жидкофазного окисления 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений молекулярным кислородом и озоном. Обсуждена связь строения и реакционной способности ацеталей по отношению к пероксирадикалам различной природы. Приведены сведения о количественных параметрах этих реакций. Рассматривается механизм озонолиза ацеталей и их производных, влияние структурных факторов и температуры на скорость и направление процесса. Выявлены некоторые особенности окисления ацеталей молекулярным кислородом и озоном.

Введение

Современные представления теории и практики жидкофазного окисления органических соединений, детально разработанные учеными школы Н. М. Эмануэля и др. являются самостоятельным разделом химической науки, включающим вопросы химической кинетики, органической химии и нефтехимического синтеза. Известные данные об окислении насыщенных кислородсодержащих соединений показывают, что при этом образуются ценные в практическом отношении полифункциональные соединения [1—3]. В настоящее время разработаны методы промышленного получения спиртов, альдегидов, окисей олефинов, низших жирных кислот и их ангидридов и т.д. путем окисления нефтяных углеводородов. Однако, процессы окисления, несмотря на всю их перспективность, не стали еще основными в нефтехимическом синтезе. Это объясняется главным образом сложностью протекания реакций окисления, в ходе которых получают неустойчивые соединения радикального и молекулярного типа, поэтому в большинстве случаев образуется большое число разнообразных соединений, что затрудняет выделение целевых индивидуальных продуктов и использование процессов окисления в промышленности. В последние годы внимание исследователей в этой области обращено на подбор условий позволяющих осуществить течение реакции по главному направлению, а также на поиск удобных и доступных объектов, окисление которых протекает гладко в мягких условиях с высокой селективностью. В качестве таких объектов можно рассматривать циклические и линейные ацетали, которые могут быть легко получены из дешевых и доступных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Процессы жидкофазного окисления ацеталей в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку основными продуктами

являются весьма важные гидропероксиды, моноэфиры гликолей и другие ценные органические соединения [4].

Цепное, инициированное окисление 1,3-диоксацикланов приводит к соответствующим гидропероксидам [5], содержание гидропероксида в оксидате достигает 80%, в качестве побочного продукта накапливаются моноэфиры гликолей [6, 7], образование которых, очевидно, происходит в результате термического распада гидропероксида. При автоокислении 2-алкенил-1,3-диоксацикланов накапливаются 2-алкенил-2-гидроперокси-1,3-диоксацикланы, которые претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием спироциклических перекисей [8]. Последние образуются также и при автоокислении 2-(2-оксипропил)-1,3-диоксолана [9]. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном вовлечении в реакцию связи С—Н, смежной с двумя атомами кислорода. Высокие температуры (паровая фаза) резко снижают селективность окисления. При этом одновременно образуются 2- и 4-гидропероксипроизводные. Экспериментально было показано [10], что раскрытие цикла в диалкоксиалкильных радикалах и присоединение кислорода являются конкурентными процессами, соотношение которых определяется температурой и концентрацией O_2 . Так в атмосфере чистого кислорода и при температуре ниже 100 °С перегруппировки не наблюдается, а в среде кислорода — аргон с ростом температуры наблюдается параллельное образование гидропероксида и сложного эфира. Отметим, что исследования, посвященные изучению кинетики и продуктов окисления линейных ацеталей молекулярным кислородом, в литературе практически отсутствуют.

Разработка удовлетворяющей современным требованиям технологии окислительных превращений линейных и циклических ацеталей немыслима без достоверных знаний их кинетики и механизма.

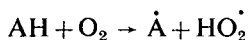
Проблема интенсификации процесса окисления ацеталей представляет не только научный, но и практический интерес. С этой точки зрения весьма перспективным представляется использование озона, который является энергичным окислителем. В литературе имеется несколько публикаций, посвященных исследованию реакции озона с циклическими и линейными ацеталами [11, 12]. Взаимодействие озона с ацеталами в основном изучали при -20 — 80 °С. В этих условиях при озонировании 1,1-диалкоксиалканов образуются спирты и сложные эфиры, озонлиз 1,3-диоксацикланов приводит к образованию соответствующих моноэфиров гликолей. Во всех работах предлагалось, что на первой стадии реакция протекает по молекулярному механизму с биполярным внедрением молекулы озона по углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода, с образованием промежуточного гидротриоксида. В случае циклических ацеталей озон реагирует только со связью С—Н, для которой имеет место антиперипланарная ориентация орбиталей свободных пар электронов обоих атомов кислорода [11]. Недавно [12] опубликованы косвенные доказательства существования гидротриоксида при -50 °С. Отметим, что сведения о радикальных путях реакции озона с ацеталами в литературе практически отсутствуют. Отсутствие количественных данных о реакциях молекулярного кислорода и озона с ацеталами и характере процесса не позволяет комплексно оценить его теоретическое и прикладное значение.

Настоящий обзор рассматривает работы по кинетике и механизму жидкофазного окисления ацеталей и родственных соединений молекулярным кислородом и озоном, выполненные в основном в последние годы.

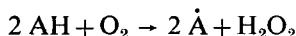
Окисление ацеталей молекулярным кислородом

Общая схема жидкофазного окисления органических соединений, как известно [1—3], состоит из последовательных и параллельных элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепей. Рассмотрим данные о каждой из этих стадий для процесса жидкофазного окисления линейных и циклических ацеталей.

Зарождение цепей в отсутствие иницирующих добавок может происходить при взаимодействии растворенного в системе кислорода с наиболее слабыми С—Н связями окисляющегося ацетала (АН) по бимолекулярной (первый порядок по обоим компонентам)



и тримолекулярной реакции (квадратичная зависимость по АН):



В зависимости от условий окисления и строения исходного вещества преобладает одна из двух реакций. По известным данным об энергиях связи в реагирующих и образующихся молекулах был сделан расчет тепловых эффектов для возможных в жидкой фазе би- и тримолекулярных реакций (табл. I). Зна-

Таблица I

Тепловые эффекты (q_0 , кДж/моль) реакции зарождения цепей в окисляющихся ацеталах

Тип реакции	Расчетная формула для q_0	Тепловой эффект, кДж/моль	
		$Q_{\text{A-H}}^{**}=328 \text{ (min)}$	$Q_{\text{A-H}}^{**}=348 \text{ (max)}$
АН+АН	$2 Q_{\text{A-H}}-437$	219	259
АН+O ₂	$Q_{\text{A-H}}-198$	130	150
	$Q_{\text{A-H}}^*-214$	114*	134*
2 АН+O ₂	$2 Q_{\text{A-H}}-580$	76	117
	$2 Q_{\text{A-H}}^*-612$	44*	84*


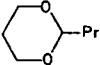
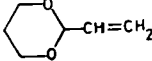
* с учетом полярности среды

** $Q_{\text{A-H}}$ — прочность разрываемой связи С—Н в ацеталах

чения теплот реакции (q_0) вычислены для возможных минимальных (~ 328 кДж/моль) и максимальных (~ 348 кДж/моль) значений прочности ацетальных углерод-водородных связей в изученных соединениях [13] как с учетом, так и без учета полярности среды [14]. Поскольку эндотермичность тримолекулярной реакции существенно меньше таковой для бимолекулярной реакции, то для органических соединений с прочностью связи С—Н, меньшей 378 кДж/моль, следует ожидать существенный вклад тримолекулярной реакции зарождения цепей. Экспериментально установлено [14, 15], что для большинства линейных и циклических ацеталей скорость зарождения цепей, определенная методом ингибиторов, линейно зависит от концентрации кислорода и квадрата кон-

Таблица II

Кинетические параметры реакции зарождения цепей
при окислении линейных и циклических ацеталей

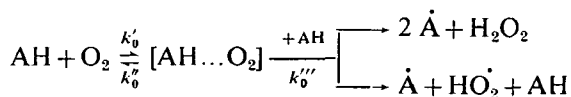
Соединение	$k_0 \cdot 10^9, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$					E кДж/моль	$\lg A$
	100°	110°	120°	130°	140°		
$\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	—	7,1	14,2	25,8	50,0	65,0	0,98
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	—	17,2	45,0	130,0	250	86,0	4,02
	4,6	—	12,0	23,0	—	60,0	0,47
	—	10,0	15,0	30	—	75,0	2,59
	154	371	580	1170	—	85,0	5,07

центрации субстрата: $w_0 = k_0[\text{АН}]^2[\text{O}_2]$, т. е. цепи зарождаются по тримолекулярной реакции. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для изученных соединений представлены в табл. II.

Следует отметить, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель связаны линейной зависимостью, наблюдается компенсационный эффект — рост предэкспоненциального множителя с увеличением энергии активации ($\Delta \lg A \sim \Delta E$). Низкие значения предэкспоненциального множителя объясняется, видимо, более высокой степенью сольватации переходного состояния по сравнению с исходными молекулами. Энергия активации приблизительно равна эндотермичности реакции, если допустить $Q_{\text{C-H}} \approx 336 \text{ кДж/моль}$.

Из сравнения величины констант k_0 для линейных и циклических ацеталей при одной температуре (табл. II), следует, что введение заместителя, способного стабилизировать свободную валентность на C^2 -атоме цикла, увеличивает его активность. Производные уксусного, масляного альдегида значительно более активнее производных формальдегида, если сравнивать парциальные константы скорости k_0^H , а π -электронный заместитель в 1,3-диоксане увеличивает активность более, чем на порядок.

Вполне вероятно, что тримолекулярный механизм зарождения цепей осуществляется через стадию образования промежуточных комплексов:



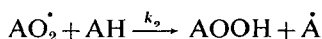
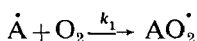
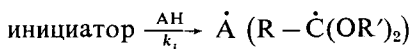
В пользу предложенного механизма свидетельствует образование комплексов с переносом заряда, характерное для циклических эфиров и ацеталей [16]. Если считать скорость распада комплекса лимитирующей, то константа скорости

реакции образования радикалов, измеряемая на опыте, имеет следующий вид:

$$k_0 = k_0''' \cdot k_0'/k_0''.$$

По-видимому, отношение k_0'/k_0'' является весьма малой величиной, что не позволяет кинетически обнаружить изменение порядка по субстрату от второго к первому.

Продолжение и обрыв цепей. Окисление циклических и линейных ацеталей ускоряется инициаторами и тормозится ингибиторами. Скорость инициированного окисления не зависит от парциального давления кислорода в интервале $(0,2-1,0) \cdot 10^5$ Па, прямо пропорционально концентрации субстрата и корню квадратному из концентрации инициатора [17]. Эти данные указывают, что инициированное окисление АН подчиняется известным закономерностям [1-3], а процесс описывается общеизвестной схемой:






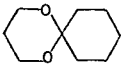

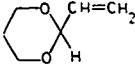

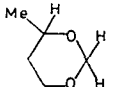

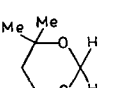



В этих условиях $[\text{AO}_2\dot{+}] \gg [\dot{\text{A}}]$ и $w = k_2 \cdot k_6^{-1/2} \cdot [\text{АН}] \cdot w_i^{-1/2}$.

Значения кинетического параметра $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$, характеризующие окислительную активность ацеталей, приведены в табл. III. Из сопоставления величин $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ для 1,3-диоксацикланов следует, что 1,3-диоксан близок по активности к семизвенному аналогу (1,3-диоксепану) и значительно инертнее пятизвенного (1,3-диоксолана). Вероятно, это связано с повышенной прочностью С—Н связи шестизвенного ненапряженного цикла. Сравнение окисляемости ацеталей и кеталей убедительно показывает, что преимущественной атаке в ацеталах подвергается C^2 —Н связь, и с этим связана важнейшая особенность их окислительных превращений. По этой причине наиболее существенное влияние на реакционную способность циклических ацеталей оказывает заместитель при C^2 -атоме цикла. Влияние заместителя связано с определенной стабилизацией образующегося радикала за счет делокализации неспаренного электрона. Это особенно характерно для π -электронных заместителей (винил-, фенил-), более чем на порядок увеличивающих реакционную способность C^2 —Н связи (табл. III).

Метильная группа в четвертом положении шестизвенного цикла незначительно изменяет способность к окислению соответствующих соединений по сравнению с незамещенными аналогами. В то же время 4-фенил-1,3-диоксан в 4-5 раз активнее незамещенного 1,3-диоксана, очевидно, в этом случае реакционным центром является углеродный атом кольца в положении 4. Величина $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ для 4,4-диметил-1,3-диоксана в 2 раза больше таковой для незамещенного 1,3-диоксана, поскольку гем-диметильная группа вызывает стерические затруднения в акте рекомбинации соответствующих пероксирадикалов, что приводит к падению значения k_6 и, следовательно, некоторому увеличению $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$. Спиро-1,3-диоксаны (производные пентаэритрита) окисляются в два

Таблица III

Кинетические параметры окисления 1,3-диоксацикланов

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$E_2 - \frac{1}{2} E_6$ кДж/моль	lg A (л/моль·сек) ^{1/2}
	30 70	0,3 1,6	32,6	2,18
	30 70	0,2 1,8	42,2	3,68
	30	11,2	32,6	3,30
	30 70	0,1 0,7	45,0	3,76
	30 70	0,9 4,7	35,6	3,10
	30 70	7,2 20,0	27,4	3,45
	30 70	1,8 7,2	30,2	2,48
	30 70	0,5 3,6	43,2	4,11
	30 70	1,3 6,9	37,4	3,54
	30 70	0,6 3,6	38,6	2,39
	70	3,7	34,5	2,79
	30 70	0,4 2,4	41,2	3,65
	30 70	0,3 1,2	34,1	2,33

раза быстрее соответствующих моноциклических соединений, т. е. сохраняется постоянство однотипных парциальных констант связей С-Н. Отсюда следует, что группы в пятом положении цикла практически не влияют на скорость окисления, очевидно, в следствии их удаленности от реакционного центра.

Окисляемость 2-метокситетрагидропирана близка к таковой для 2-пропил-1,3-диоксана. Это свидетельствует о том, что скорость окисления практически полностью определяется наличием в молекуле углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода.

Значения параметра $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$, характеризующего окислительную активность линейных ацеталей (1,1-диалкоксиалканов) приведены в табл. IV. Из сопоставленных величин $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ видно, что в ряду диалкоксиметанов и 1,1-диалкоксиэтанов склонность к окислению близка, но производные формаль-

Таблица IV

Кинетические параметры окисления 1,1-диалкоксиалканов
и некоторых родственных соединений

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$E_2 - \frac{1}{2} E_6$ кДж/моль	lg A
H ₂ C(OCH ₃) ₂	30	0,10	—	—
H ₂ C(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,13	45,6	3,95
	70	1,0		
H ₂ C(OC ₃ H ₇) ₂	30	0,11	46,0	3,87
	70	0,83		
H ₂ C(OC ₄ H ₉) ₂	30	0,21	46,0	4,01
	70	1,1		
H ₂ C(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	30	0,18	47,0	4,09
	70	1,6		
H ₂ C(OC ₆ H ₁₁) ₂	30	0,23	47,8	4,6
	70	2,1		
CH ₃ CH(OCH ₃) ₂	30	0,33	—	—
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,37	35,0	2,76
	70	2,9		
CH ₃ CH(OC ₃ H ₇) ₂	30	0,27	45,6	4,32
	70	2,3		
CH ₃ CH(OC ₄ H ₉) ₂	30	0,24	46,0	4,47
	70	2,1		
CH ₃ CH(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	30	0,29	41,0	3,42
	70	1,9		
CH ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	30	0,26	48,6	4,80
	70	2,5		
CH ₂ [N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	30	0,48	44,0	4,38
	70	4,7		
CH ₂ [N(C ₄ H ₉) ₂] ₂	30	0,58	53,6	6,01
	70	7,0		

дегида в 2—4 раза менее активны производных уксусного альдегида. Из этого следует, что реакционная способность в жидкофазном окислении определяется строением углеродного фрагмента, смежного с двумя гетероатомами, т. е. ацетальпероксирадикалы с высокой селективностью атакуют C^1-H углерод-водородную связь, а размер и степень разветвления алкильного заместителя в алкоксигруппе слабо сказываются на окисляемости ацетала. Диалкоксиметаны примерно в 2—3 раза менее активны, чем 1,3-диоксан ($k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 0,3 \cdot 10^{-3} (л/моль \cdot сек)^{1/2}$, 30°, табл. III). В то время как близкие по строению линейные и циклические эфиры обладают примерно одинаковой склонностью к окислению [3].

Азотистые аналоги линейных ацеталей окисляются активнее 1,1-диалкоксиспиртанов. Ранее аналогичный вывод был сделан при сравнении активности эфиров с первичными и вторичными аминами [18]. Интересно, что изучение *N, N'*-тетраалкилметилена-бис-амины близки по активности к линейным и циклическим вторичным аминам (для дибутил- и циклогексиламина $k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 0,82 \cdot 10^{-3}$ и $0,25 \cdot 10^{-3} (л/моль \cdot сек)^{1/2}$, 50 °C) и на полтора порядка уступают по реакционной способности тетраметилэтилендиамину ($k_2 \cdot k_6^{-1/2} = 3,1 \cdot 10^{-2} (л/моль \cdot сек)^{1/2}$, 50 °C) [19].




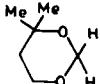
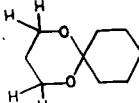
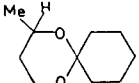



Для более подробного изучения влияния структурных факторов на реакционную способность ацеталей были отдельно определены величины k_2 и k_6 . Для этой цели использовался известный метод прерывистого освещения [1], позволивший определить средние времена жизни соответствующих пероксирадикалов. Полученные в работе [20] абсолютные значения k_6 и вычисленные значения k_2 приведены в табл. V.

В 1,3-диоксацикланах соответствующим пероксирадикалам преимущественно атакуется связь C^2-H . Введение заместителя во второе положение ослабляет прочность третичной связи C^2-H , что в свою очередь должно привести к возрастанию реакционной способности вещества по отношению к AO_2 . Однако, экспериментальные данные указывают на обратное, значение k_2 для 2-метил-1,3-диоксолана, 2-пропил-1,3-диоксана меньше, чем для 1,3-диоксолана и 4,4-диметил-1,3-диоксана (табл. V). По-видимому, при наличии такого мощного активирующего фактора, как кислородные атомы цикла, дополнительная активация C^2-H связи метильной группой мало существенно по сравнению со стерическими затруднениями, создаваемыми появлением заместителя, поэтому, атака третичной связи радикалом AO_2 идет медленнее по сравнению со вторичной. Подтверждением этого предложения являются данные по окислению этил- и изопропилбензола [21], согласно которым, один и тот же пероксирадикал быстрее разрывает вторичную $C-H$ связь этилбензола, чем третичную $C-H$ связь изопропилбензола. В этом случае активатором гомолитического разрыва $C-H$ связи выступает фенильное кольцо, а метильный заместитель, практически не увеличивая активность $C-H$ связи, создает стерические затруднения для атаки пероксирадикала.

Как известно, в парафиновых углеводородах метильная группа у третичной $C-H$ связи выступает активатором её гомолитического разрыва, а стерические препятствия, создаваемые ею отступают на второй план, благодаря чему парафиновые углеводороды преимущественно окисляются по третичной связи $C-H$. Подобное наблюдается для 1,3-диоксацикланов только в том случае, когда

Таблица V

Кинетические параметры реакций продолжения (k_2) и обрыва (k_6) цепей при окислении 1,3-диоксацикланов

Соединение	T, °C	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-6}$	k_2	E_6	E_2	lg A ₆	lg A ₂
			(л/моль·сек)		кДж/моль			
	30 70	0,34 1,58	80 200	3,0 22,4	20,2	41,6	9,2	7,7
	30	0,91	2,4	1,4	—	—	—	—
	30 70	0,26 1,23	2,1 5,0	0,37 2,75	19,3	44,0	9,6	7,2
	30 70	0,66 3,63	14,0 23,0	2,5 17,4	9,4	42,0	8,7	7,7
	70	0,70	11,0	2,3	—	—	—	—
	30 70	0,28 1,74	1,1 2,4	0,3 2,7	17,6	36,9	8,0	5,8
	30	11,2	10,0	35,4	—	—	—	—
	30	22,4	1,7	30,0	—	—	—	—
	30	0,42	2,0	0,59	—	—	—	—

заместитель находится в четвертом положении цикла, вероятно по этой причине k_2 (2-циклогексил-4-метил-1,3-диоксан) $>$ k_2 (2-циклогексил-1,3-диоксан). Активность 1,3-диоксацикланов существенно зависит от размера цикла и убывает в ряду 1,3-диоксолан $>$ 1,3-диоксан $>$ 1,3-диоксепан. Большая активность 1,3-диоксолана связана, как и в случае циклических эфиров и алканов, с пониженной прочностью С—Н связи пятизвенного напряженного цикла.

Как и в случае окисления углеводов со вторичной С—Н связью, энергия активации и предэкспонент в константе k_2 для 1,3-диоксацикланов связаны друг с другом известным выражением: $\lg A_2 = B + \beta E_2$ [1]. Коэффициент $\beta = 0,5$,

если A_2 выражено в л/моль·сек, E_2 в ккал/моль. Если принять значение коэффициента $B=2$, то для 1,3-диоксацикланов $\lg A_2=7$, что удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями (табл. V).

В отсутствие заместителей рекомбинация вторичных перекисных радикалов AO_2 протекает быстро (табл. V). Полученное значение k_6 для 1,3-диоксана, равное $8 \cdot 10^7$ л/моль·сек, сравнимо со значением $5 \cdot 10^7$ для 1,4-диоксана [22]. В окисляющихся углеводородах сходного строения рекомбинация осуществляется медленнее. Так, для циклогексана и циклогексена величина $k_6=(1,8-5,2) \cdot 10^6$ л/моль·сек (30°C) [21, 22]. При наличии у C^2 атома углерода заместителя, величины k_6 резко уменьшаются и составляют $(1-2) \cdot 10^2$ л/моль·сек (табл. V). Они близки к аналогичным константам для эфиров с третичными углерод-водородными связями [21, 22]. В этом случае проявляется специфическое влияние атомов кислорода, поскольку значение k_6 для углеводородов с третичными связями C—H на порядок меньше [21, 22]. По этой же причине высокое значение $k_6=1,1 \cdot 10^7$ л/моль·сек для 2-циклогексил-1,3-диоксана (70°C) не является неожиданным, т. к. она близка к величинам k_6 для тетрагидрофурана и тетрагидропирана $(2,1-3,1) \cdot 10^7$ л/моль·сек (30°C) [22]. Уменьшение величины k_6 для замещенных 1,3-диоксанов, по-видимому, обусловлено влиянием метильных групп, расположенных у атома C^4 (стерические факторы и перекрестная рекомбинация).

Для изученных 1,3-диоксацикланов оценочная энергия активации рекомбинации пероксирадикалов $E_6 \approx 9,4-20$ кДж/моль, $\lg A_7=8,0-9,6$.

Отметим, что величины E_6 для радикалов RO_2 вторичных углеводородов лежат в интервале $9,4-25$ кДж/моль, а для третичных углеводородов значения E_6 достигают значения 42 кДж/моль [21, 22]. Известно, что механизм рекомбинации вторичных и третичных RO_2 протекает различными путями [23, 24], это, по-видимому, и обуславливает весьма широкий интервал изменяемой энергии активации рекомбинации пероксирадикалов.

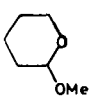
Значения парциальных констант скорости k_2^H при переходе от диалкоксиметанов к 1,1-диалкоксиэтанам возрастают в 3—6 раз (табл. VI). Величины k_2^H для диэтокси-, дипропокси- и дибутокси-метанов близки, следовательно, размер и строение алкоксильной группы линейных ацеталей не определяют активности АН по отношению к соответствующему пероксирадикалу.

Рекомбинация пероксирадикалов 1,1-диалкоксиалканов протекает быстро; значения k_6 для вторичных радикалов AO_2 линейных и циклических ацеталей практически совпадают (табл. V и VI) и на порядок превосходят аналогичную величину для циклогексана (60° , $k_6=0,5 \cdot 10^7$ л/моль·сек [2]). Константы скорости рекомбинации третичных пероксирадикалов в 2—3 раза меньше таковых для вторичных AO_2 и значительно (на $\sim 2-3$ порядка) больше значений, характерных для RO_2 углеводородов [23].

В целом, величина k_2 более чувствительна к строению субстрата и пероксирадикала. В этой связи было необходимо изучить активность ацеталей в реакции с однопипными пероксирадикалами [25, 26]. Реакционную способность ацеталей в реакции продолжения цепи оценивали методом Ингольда [27, 28]. Для определения константы скорости взаимодействия кумилперокси-радикалов с циклическими и линейными ацеталами (k_2') измеряли скорость поглощения

Таблица VI.

Кинетические параметры окисления 1,1-диалкоксиалканов
и родственных соединений

Соединение	Т, °С	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-7}$	k_2	k_2^H
			л/моль·сек		
CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	30	0,13	5,0	0,9	0,45
	60	0,63	7,8	5,6	2,8
CH ₂ (OC ₃ H ₇) ₂	30	0,11	5,0	0,8	0,7
	60	0,52	7,7	4,6	2,3
CH ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	30	0,21	5,0	1,5	0,75
	60	0,71	7,5	6,2	3,1
CH ₃ CH(OCCH ₃) ₂	30	0,33	2,7	1,7	1,7
	40	0,61	2,9	3,3	3,3
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	30	0,57	1,8	2,5	2,5
	40	0,92	1,9	4,0	4,0
	60	1,8	3,3	8,4	8,4
 (C ₃ H ₇) ₂ O	30	0,42	1,6	1,7	1,7
	50	1,05	2,2	7,9	4,9
(C ₃ H ₇) ₂ O	30	0,13	4,5	0,8	0,2
	70	0,93	7,8	8,2	2,0

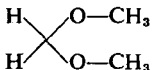
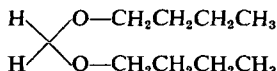
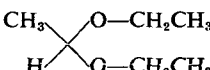
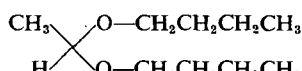


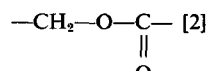
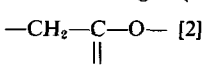
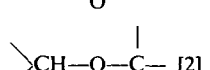
кислорода (w_{O_2}) в условиях, когда в системе преобладают кумилперокси-радикалы. Константу скорости k_2 рассчитывали по уравнению: $k_2' = \frac{w_{O_2}(k_6')^{1/2}}{[AN](w_i)^{1/2}}$, где k_6' —константа скорости рекомбинации кумилперокси-радикалов; $[AN]$ —концентрация ацетала; w_i —скорость инициирования. Значения констант скорости отрыва атома водорода от молекулы ацетала кумилперокси-радикалами представлены в табл. VII. Сравнение полученных значений парциальных констант скорости $k_2^{(H)}$ показывает, что с ростом числа метиленовых групп в алкоксильном остатке величина $k_2^{(H)}$ практически не изменяется и это однозначно указывает на то, что радикалы ROO атакуют метиленовую (метиновую) группу, смежную с двумя гетероатомами. Значение k_2^H для 1,1-диалкоксиэтанов в 5 раз выше, чем для диалкоксиметанов. Полученные значения k_2^H для линейных ацеталей позволили оценить парциальную константу скорости взаимодействия кумилперокси-радикалов с метиленовой группой алкоксильного остатка:

$$k_{-CH_2-}^H = \frac{1,5-1,2}{4} \approx \frac{3,6-3,4}{4} \approx 0,07-0,05 \text{ л/моль} \cdot \text{сек (70 °С)}$$

Следовательно, вклад СН₂-групп алкоксильной части ацетала в общую реакционную способность незначителен и не превышает 10%. При сравнении значений k_2^H для ацеталей с соответствующими значениями для некоторых эфиров (табл. VII) следует отметить, что реакционная способность С—Н связи в ацеталах мало отличается с таковой в α-метиленовых группах спиртового остатка и на ~2 порядка превосходит реакционную способность α-метилено-

Таблица VII

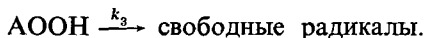
Реакционная способность C—H связей ацеталей и эфиров по отношению к кумилпероксирадикалам (70 °C)

Соединение	k_2	k_2^H	E , кДж/моль	lg A
	Δ /моль·сек			
	1,2	0,6	—	—
	1,5	0,75	—	—
	3,4	3,4	35	5,9
	3,6	3,6	37	6,3
	3,6	1,8	37	6,2
	1,0	1,0	35	6,8
	1,6	0,8	31	4,9
	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	61	7,5
	1,4	1,4	48	7,6

вых групп в кислотном остатке. Полученные данные также указывают на предпочтительность образования радикалов с неспаренным электроном при атоме углерода, смежном с одним и двумя атомами кислорода. 1,3-Диоксан активнее линейных формалей в ~ 3 раза, тогда как 2-метил-1,3-диоксан во столько же уступает в реакционной способности 1,1-диалкоксиэтанам. Вероятно, алкильные группы во втором положении гетероцикла из-за дополнительных стерических препятствий снижают активность C^2-H связи, тогда как для линейных соединений наиболее существенным является ослабление аналогичной связи α -углеродным заместителем.

Разветвление цепей. В развившемся процессе окисления главным источником образования свободных радикалов становятся реакции вырожденного разветвления цепей, скорости которых значительно превышают скорость зарождения цепей. При окислении 1,1-диалкоксиалканов в отсутствие инициатора

кинетические кривые накопления гидропероксидов (АООН) носят автоускоренный характер и спрямляются в координатах $[\text{АООН}]^{1/2}-t$, что указывает на первый порядок по гидропероксиду в реакции вырожденного разветвления:



Зная величину $k_2 \cdot k_6^{-1/2}$ по результатам инициированного окисления ацеталей вычисляли эффективные константы скорости распада АООН на радикалы (k_3 , сек^{-1}). Значение k_3 (табл. VIII) в ряду гидропероксидов диалкоксиметанов

Таблица VIII

*Кинетические параметры радикального (k_3) и термического
брутто-распада (k_p) гидропероксидов (70 °C)*

Гидропероксид	$k_3 \cdot 10^6$ сек ⁻¹	E_3 кДж/моль	lg A_3	$k_p \cdot 10^8$ сек ⁻¹	E_p кДж/моль	lg A_p
CH(OOH)(OC ₂ H ₅) ₂	0,29	85,0	6,5	9,7	82,5	7,43
CH(OOH)(OC ₄ H ₉) ₂	0,24	83,4	6,1	2,9	96,0	9,04
CH(OOH)(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂	0,28	79,0	5,4	3,1	86,0	7,54
CH ₃ C(OOH)(OC ₂ H ₅) ₂	7,8	117,7	12,8	10,0	77,0	6,70
CH ₃ C(OOH)(OC ₄ H ₉) ₂	2,8	97,6	9,2	7,6	85,0	7,78

изменяются незначительно, тогда как гидропероксиды 1,1-диалкоксиэтанов реакционноспособнее более чем на порядок. Полученные низкие значения предэкспоненциальных множителей и энергии активации указывают на то, что измеряемые на опыте константы скорости разложения являются эффективными, а сам процесс разложения идет по сложному механизму.

Основные закономерности термического разложения АООН в среде окисленного субстрата изучены на примере гидропероксида 1,1-дибутоксизтана (АООН). Отдельно было показано, что в исследованных условиях (90°, [АН] = 4,6 моль/л, степень превращения АН ~ 10%) основными продуктами окисления 1,1-дибутоксизтана является соответствующий гидропероксид (0,25 моль/л), бутилацетат (0,14 моль/л), бутиловый спирт (0,12 моль/л) и в меньших количествах накапливаются карбоновые кислоты (0,08 моль/л), масляный альдегид (0,04 моль/л) и бутилетилвый эфир (0,03 моль/л). Образование межмолекулярных водородных связей между молекулами гидропероксида и спиртами, кислотами может оказывать значительное влияние на скорость образования радикалов [3]. Поэтому представлялось необходимым определить влияние состава реакционной среды на скорость радикального распада АООН (w_i). Действительно, величина w_i линейно зависит от концентрации АООН и практически не зависит от концентрации ацетала (табл. IX). Первый порядок по АООН очевидно объясняется тем, что молекулы гидропероксида ассоциированы с молекулами ацетала, а не друг с другом, что имеет место в чистом хлорбензоле, где w_i пропорциональна $[\text{АООН}]^2$. Для АООН не характерно образование свободных радикалов по реакции (АН + АООН), что и объясняет наблюдаемое постоянство w_i в интервале концентраций АН = 0,5—4,4 моль/л (90 °C).

Таблица IX

Влияние концентрации компонентов реакционной смеси* на скорость радикального разложения гидропероксида 1,1-дибутоксизтана (90 °С, растворитель—хлорбензол)

[АООН] · 10 ²	[АН]	[C ₄ H ₉ ОН] · 10 ²	[CH ₃ COОН] · 10 ²	w ₀ · 10 ⁶	w _i · 10 ⁷
моль/л			моль/л · сек		
1,4	4,6	—	2,4	13,2	1,6
3,0	4,6	—	0,6	17,0	2,6
3,3	4,6	—	2,3	20,5	3,9
6,5	4,6	—	2,4	25,0	5,8
8,0	4,6	—	2,1	32,0	9,4
8,5	4,6	—	2,1	29,6	8,1
1,6	0,5	—	2,3	1,4	1,5
1,6	1,4	—	—	4,2	1,7
1,6	2,0	—	—	6,0	1,7
1,6	3,0	—	—	9,3	1,7
1,6	4,4	—	—	14,6	1,9
1,9	4,6	—	—	13,5	1,7
2,6	4,6	1,6	—	14,9	2,0
2,6	4,6	3,8	—	13,6	1,7
2,6	4,6	20	—	13,6	1,7
2,6	4,4	38	—	13,9	1,9
6,6	4,0	43	—	18,5	4,0
2,6	4,3	77	—	12,8	1,7

* [CH₃COOC₄H₉] = (0,6—6,0) · 10⁻², [АООН] = 2,2 · 10⁻², [АН] = 4,6 моль/л, w_i = 2,4 · 10⁻⁷ моль/л · с

Весьма неожиданным и противоречащим известным результатам оказывается тот факт, что скорость образования радикалов не зависит от концентрации бутилового спирта. Объясняется это тем, что молекулы АООН практически нацело связаны в Н-комплексы с АН, которые не разрушаются спиртом ([BuOH] = 0,01—0,8 моль/л). Присутствие в окисляющемся субстрате уксусной кислоты не влияет на w_i при 90 °С, хотя определенного роста этой величины следует ожидать при температурах 110—140 °С [29, 30].

В целом, скорость инициирования цепного окисления 1,1-дибутоксизтана за счет распада на радикалы собственного гидропероксида АООН в изученных условиях (70—95 °С) определяется выражением:

$$w_i = k_i[\text{АООН}], \quad \text{где } k_i = (1,2 \pm 0,1) 10^{10} \exp(-105\,000 \pm 8300/RT), \text{ сек}^{-1}.$$

В интервале температур 85—110 °С термический (брутто-) распад АООН представляет собой реакцию первого порядка [31]. Выражение для скорости реакции имеет вид w_p = k_p [АООН], где k_p = (6,3 ± 0,6) · 10⁷ exp(-84 600 ± ± 8300/RT), сек⁻¹.

При 110—140 °С зависимость начальной скорости брутто-распада w₀ от концентрации АООН имеет более сложный характер и описывается следующей эмпирической формулой: w₀ = k_p[АООН] + k_n[АООН]^{3/2}. По-видимому, первый член есть скорость нацепного разложения АООН, а второй — скорость

инициированного свободными радикалами распада АООН. Для доказательства этого предположения был изучен распад АООН в присутствии ингибиторов, подавляющих реакцию АООН с радикалами (ионол, 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензил)-бензол). Установлено, что при концентрации ингибиторов $[InH] \cong 10^{-2}$ моль/л удельная скорость брутто-распада $w_0/[АООН]_0$ постоянна и удовлетворительно согласуется с найденной константой цепного распада АООН $-k_p$. Скорость образования радикалов w_i при разложении АООН линейно зависит от концентрации гидропероксида и $w_i = k_i \cdot [АООН]_0$. Полученные кинетические характеристики процесса позволили вычислить вероятность выхода радикалов в объем ($e = k_i/2 k_p$), длину цепи индуцированного распада ($v = w_n/w_i$) (табл. X).

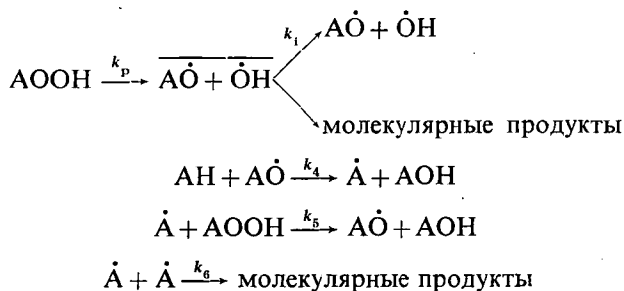
Таблица X

Кинетические характеристики термического разложения гидропероксида 1,1-дибутоксигтана

T, °C	$w_0^{\Sigma} \cdot 10^4$	$w_0^p \cdot 10^4$	$w_0^H \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$	$k_n \cdot 10^4$	$k_i \cdot 10^5$	v	e
	моль/л · сек			сек ⁻¹	(л/моль) ^{1/2} сек ⁻¹	сек ⁻¹		
100	0,52	0,14	0,38	0,9	5,3	2,5	16	0,14
110	0,75	0,26	0,49	1,8	6,7	6,3	8,2	0,18
120	0,96	0,45	0,51	2,6	7,0	10,5	5,3	0,20
130	1,3	0,70	0,60	4,0	8,2	22,4	4,0	0,28
E ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$)				67,0 ± 2,9		87,4 ± 5,5		26,8 ± 7,4
lg A				5,3		7,7		2,4

Низкие значения вероятности выхода радикалов в объем при разложении АООН ($e = 0,14-0,28$), по-видимому, связаны с образованием Н-связей между молекулами ацетала и образующимися радикалами. Для выхода радикалов в объем необходимо затратить энергию, равную энергии образования Н-связей (20—31 кДж/моль [3]). Отметим, что экспериментальное значение энергии активации выхода радикалов в объем E_e составляет ~ 27 кДж/моль (табл. X).

В целом, полученные кинетические данные и известные сведения из литературы о разложении алкилгидропероксидов [31] позволили предположить следующую схему цепного распада АООН:

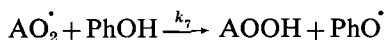


спирт и ацетальдегид образуются примерно в одинаковых количествах, больше всего обнаружено этилацетата.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных и известных литературных данных можно утверждать о сходстве путей образования продуктов окисления 1,1-диалкоксиалканов и алифатических простых эфиров, однако отсутствие кинетических закономерностей накопления продуктов реакции не позволяет предложить аргументированный механизм процесса.

Окисление 1,1-диалкоксиалканов в присутствии ингибиторов. Одной из важнейших проблем, стоящих при изучении жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений, имеющих большое практическое значение, является разработка эффективных методов торможения (ингибирования) реакции и определение возможностей использования для этой цели определенного класса ингибиторов.

Окисление и термоокислительная деструкция ацеталей тормозится соединениями фенольного ряда [32]. Особенности ингибированного окисления линейных ацеталей и эффективность ингибиторов различного строения были исследованы на примере 1,1-дибутоксизтана. Объектом испытаний служили широко распространенные ингибиторы: фенол, α -нафтол, 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, а также специально синтезированные по методу [33] производные 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегида: 2,4-диокса-3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-1,3-дитиоциклопентан, 6,8-дитио-7-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-тридекан. Торможение окисления 1,1-дибутоксизтана происходит при добавлении ингибиторов фенольного ряда (PhOH), но не подавляется полностью даже при сравнительно больших концентрациях PhOH (при $[\text{PhOH}] \cong 10^{-2}$ моль/л), скорость окисления w стремится к пределу w_{∞} . Скорость окисления $w \sim w_i/[\text{PhOH}]_0$ и не зависит от давления кислорода при $p_{\text{O}_2} = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^5$ Па. Найденные стехиометрические коэффициенты ингибирования для всех изученных соединений близки к 2 ($f = \tau w_i/[\text{PhOH}] \approx 2$, где τ — период индукции). Приведенные результаты согласуются с обрывом цепей последующим реакциям:



Линейная зависимость параметра $w_0/w - w/w_0$ от $[\text{PhOH}]$ [15] указывает на справедливость известного выражения для скорости ингибированного окисления:

$$w_0/w - w/w_0 = 2k_7[\text{PhOH}](w_i \cdot k_6)^{-1/2}$$

где $w = w_0$ при $[\text{PhOH}] = 0$. Это позволило определить для изученных PhOH величину отношения $k_7 \cdot k_6^{-1/2}$ и с учетом известного значения k_6 [37] вычислить константы скорости отрыва атома водорода от молекулы PhOH радикалами AO_2^{\cdot} (табл. XI).

Найденные значения k_7 близки к таковым для циклических ацеталей [13] и значительно ниже, чем для углеводов [1]. Очевидно, что в среде 1,1-дибутоксизтана молекулы PhOH находятся в ассоциированном состоянии

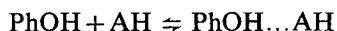
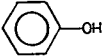
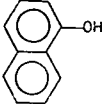
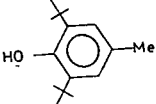
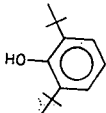
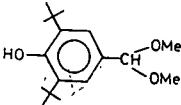
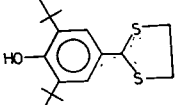
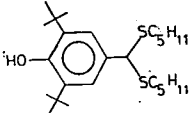


Таблица XI

Константы скорости реакции ингибиторов фенольного типа
с пероксирадикалами 1,1-дибутоксизтана
(60 °C, $w_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л·сек, $k_6 = 2,3 \cdot 10^7$ л/моль·сек)

Ингибитор	$k_7 \cdot k_6^{-1/2}$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек	
		эффективная	истинная
	0,12	0,04	0,6
	3,56	1,63	24,1
	0,97	0,46	2,6
	0,86	0,41	—
	0,42	0,19	—
	0,97	0,46	—
	1,53	0,73	—

вследствии чего их наблюдаемая активность в реакции с радикалами AO_2^\bullet резко уменьшается. В условиях ингибированного окисления ($[\text{PhOH}] \ll [\text{AN}]$) концентрация мономерной формы PhOH^* равна:

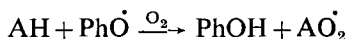
$$[\text{PhOH}] = [\text{PhOH}]_0 / (K[\text{AN}] + 1).$$

Вследствие этого значения k_7 (табл. XI) занижены в $(K[\text{AN}] + 1)$ раз. Для количественной оценки влияния сольватационных факторов на ингибирующую

способность PhOH методом ИК-спектроскопии была определена константа ассоциации (K), которая для пространственно-затрудненного фенола—2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола ≈ 1 л/моль, а для фенола и α -нафтола—2,7 и 3,0 соответственно. Это позволило найти истинные величины k_7 и сопоставить их с таковыми для окисляющегося этилбензола [15].

Истинные значения k_7 в 1,1-дибутоксигтане близки к таковым для этилбензола [1], который комплексов с PhOH не образует. Пространственно-затрудненные фенолы активнее незамещенного и в их ряду максимальную реакционную способность проявляют серосодержащие производные. Учитывая, что последние обладают способностью эффективно разлагать гидропероксиды без образования свободных радикалов [33], они представляются весьма интересными и перспективными антиоксидантами для полярных мономеров и полимеров.

В целом, рассмотренные ингибиторы не способны полностью подавить цепное окисление даже в условиях $[\text{PhOH}] \gtrsim 10^{-2}$ моль/л, что обусловлено протеканием реакции:



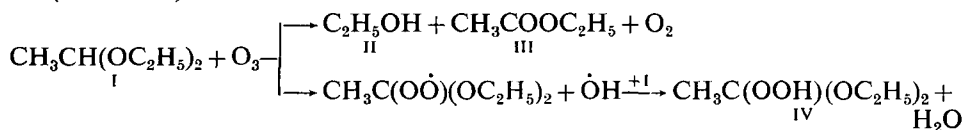
по которой в системе генерируются пероксирадикалы.

Добавки ароматических аминов сильно тормозят окисление ацеталей и при больших концентрациях подавляют окисление полностью. Из спектроскопической оценки комплексообразующих свойств 1,3-диоксацикланов [4] следует, что они образуют менее прочные ассоциаты с ароматическими аминами (не-озон, $K=0,14$, 30°C) по сравнению с фенолами (α -нафтол, $K=11,3$, 30°C). Следовательно, для стабилизации ацеталей предпочтительнее ингибиторы класса ароматических аминов.

Кинетика и механизм реакции ацеталей и родственных соединений с озоном

Поиск путей интенсификации процесса окисления ацеталей представляет не только научный, но и практический интерес. Известно, что озон является эффективным окислителем, способным в мягких условиях быстро реагировать с органическими соединениями, в том числе и с ацетальями. Однако, исследования, посвященные изучению кинетики этой реакции, практически отсутствуют, вследствие чего механизм процесса не ясен. В настоящем разделе обзора рассмотрены основные результаты по изучению кинетики и механизма озонолиза линейных и циклических ацеталей.

Основными продуктами озонолиза 1,1-диэтоксигтана (I) при -20 — 60°C являются этиловый спирт (II), этилацетат (III), соответствующая гидроперекись (IV) и вода, которые на начальном периоде реакции накапливаются параллельно (табл. XII):



Выход этилового спирта и этилацетата на израсходованный ацеталь (I) незначительно увеличивается с ростом температуры от -20 до 60°C : $[\text{II}]/[\text{I}] = 0,7-0,8$, $[\text{III}]/[\text{I}] = 0,8-1$. При этом наблюдается накопление нескольких больших количеств этилацетата, что, по-видимому, связано с озонированием части образующегося спирта (II), поскольку реакционная способность спиртов и ацеталей по отношению к озону близка, а глубина реакции по ацеталю (I) составила более 50% (табл. XII). С увеличением температуры от -20 до 60°C выход этилового спирта и этилацетата на израсходованный озон увеличивается ~ 2 раза ($[\text{II}]/[\text{O}_3] = 0,8-1,6$, $[\text{III}]/[\text{O}_3] = 0,9-2$); в этих же условиях выход гидроперекиси (IV) и воды на израсходованный озон увеличивается в 20–36 раз ($[\text{IV}]/[\text{O}_3] = 0,01-0,36$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_3] = 0,02-0,40$) (табл. XII). Сопоставление

Таблица XII

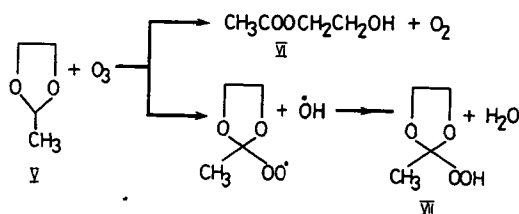
Влияние температуры на состав продуктов озонирования
1,1-диэтоксигетана (I) и 2-метил-1,3-диоксолана (V) на глубоких
соединениях превращения^a

Исходный ацеталь	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Проореагировало, ммоль			Получено, ммоль					
		O_3	I	V	II	III	IV	H_2O	VI	VII
I	60	5,0	11,4		8,0	11,1	1,8	2,1		
	40	5,0	10,5		8,2	10,2	1,2	2,0		
	20	10,0	17,5		14,2	16,6	1,7	2,2		
	5	10,0	12,8		10,2	11,8	0,6	0,7		
	-20	10,0	10,8		8,5	9,0	0,2	0,1		
V	40	5,0		10,4				1,4	10,0	1,3
	20	5,0		6,1				0,9	5,7	0,9
	5	10,0		10,8				0	10,6	0
	-20	10,0		10,4				0	10,1	0

^a Озонирование проводится без растворителя; количество исходного вещества (I) и (V) 20 ммоль; конверсия 30–90%

этих результатов показывает, что с изменением температуры изменяется относительное содержание и суммарный выход продуктов реакции в расчете на израсходованный озон.

При озонировании 2-метил-1,3-диоксолана (V) ($-20-40^\circ\text{C}$) параллельно накапливаются моноацетат этиленгликоля (VI), соответствующая гидроперекись (VII) и вода; при температуре $\lesssim 5^\circ\text{C}$ соединение (VI) является практически единственным продуктом реакции (табл. XII).



В интервале $-20-40^{\circ}\text{C}$ выход ацетата (VI) на израсходованный ацеталь (V) изменяется слабо ($[\text{VI}]/[\text{V}]=0,93-0,98$); выход гидроперекиси (VI) и воды по отношению к израсходованному озону меняется следующим образом: $[\text{VII}]/[\text{O}_3]=0-0,28$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_3]=0-0,26$ (табл. XII).

Наличие значительных количеств воды и гидроперекисей (IV) и (VII) в продуктах озонирования соединений (I) и (V) при температурах выше 20°C свидетельствует об образовании радикалов в первичной реакции озона с ацетальными (I, V), подобное отмечали при озонировании тетрадекана [34].

Полученные экспериментальные результаты в совокупности с литературными данными о механизме реакции озона с насыщенными [34] и алкилароматическими [35] углеводородами, а также кислородсодержащими соединениями (эфирами, альдегидами) [36] позволяют выдвинуть предположение о двух направлениях озонолиза ацеталей—молекулярном и радикальном. В условиях, когда вклад реакций озона с продуктами пренебрежимо мал (конверсия ацетала $\lesssim 15\%$), а соответствующая гидроперекись не накапливается цепным путем (концентрация ацетала в $\text{CCl}_4=1\text{ M}$), выход воды и гидроперекиси на израсходованный озон является критерием доли радикального направления в первичной реакции озона с ацеталем. Для количественного учета вклада радикальных реакций в суммарный процесс проведены опыты, в которых анализировалось количество образующихся гидроперекиси и воды (при $-20-60^{\circ}\text{C}$) (табл. XIII).

Таблица XIII

Влияние температуры на образование гидроперекиси (IV, VI) и воды на начальной стадии озонирования ацеталей (I, V,) в CCl_4^a

Исходный ацеталь	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Получено, ммоль			Соотношение количеств		
		IV	VI	H_2O	IV/O_3	VI/O_3	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$
I	60	5,7		6,1	0,48		0,51
	50	3,6		4,2	0,38		0,42
	40	4,5		5,0	0,30		0,35
	20	2,3		2,2	0,19		0,19
	5	0,8		0,7	0,07		0,06
	-20	0		0	0		0
V	50		4,0	4,3		0,33	0,36
	40		3,0	3,3		0,25	0,27
	20		2,1	2,2		0,18	0,19
	5		0	0		0	0
	-20		0	0		0	0

^a Количество исходного ацетала (I, V) 100 ммоль ($c=1\text{ M}$); количество прореагировавшего озона 12 ммоль, конверсия ацеталей (I, V) 15%

Из анализа результатов, приведенных в табл. XIII следует, что радикальные процессы более характерны для линейных ацеталей (в нашем случае для соединения (I) при 60°C , $\sim 50\%$). Однако при температурах ниже 5°C доля радикального пути в суммарном процессе озонирования становится пренебрежимо малой. Для более строгого количественного учета образования свободных радикалов

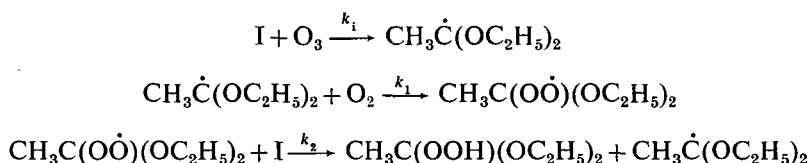
Таблица XIV

Скорость накопления гидроперекиси (IV) (w_{IV}), расходования озона (w_{O_3}) и инициирования (w_i) в зависимости от концентрации озона в газовой смеси $[O_3]$ при озонировании ацеталей (I)^a

$c_{O_3} \cdot 10^5$, М	$w_{O_3} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	$w_{IV} \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	$w_i \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	w_i/w_{O_3}
4,0	2,2	0,7	0,7	0,3
6,6	3,7	1,1	1,3	0,4
11,7	8,5	1,7	3,4	0,4
32,1	23,2	3,3	13,0	0,6
55,8	15,5	2,2	6,0	0,4
84,2	34,6	3,3	13,5	0,4

^a 50 °С, исходная концентрация ацетала (I) 6,9 М

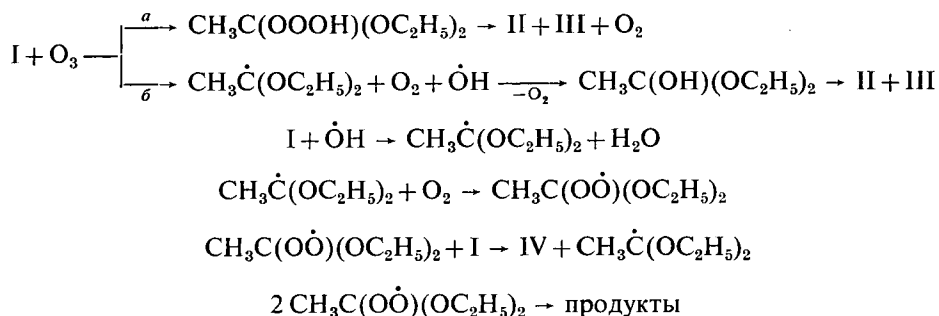
в реакции озона с ацетальми исследовалось озонированное окисление соединения (I) в условиях (50 °С), когда возможно цепное жидкофазное окисление [37]. При непрерывной подаче смеси озон-кислород в системе определяли начальные скорости накопления гидроперекиси w_{IV} и расходования озона w_{O_3} . В изученных условиях величина w_{O_3} прямо пропорциональна концентрации озона в газовой смеси $[O_3]$, а значения w_{IV} линейно зависят от величин $\sqrt{w_{O_3}}$, причем соотношение $w_{IV}/w_{O_3} \cong 1$ (табл. XIV). Полученные результаты удовлетворительно объясняются в рамках известного механизма цепного окисления ацеталей [4]:



$2 CH_3C(O\dot{O})(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{k_3}$ нерадикальные продукты озонированного окисления. Согласно этой схеме гидроперекись (IV) образуется цепным путем и скорость ее накопления $w_{IV} = k_2 \cdot k_3^{-1/2} \cdot [I] \cdot w_i^{1/2}$, где w_i — скорость образования радикалов в системе на стадии инициирования за счет реакции O_3 с ацеталем (I). При 50 °С значение $k_2 \cdot k_3^{-1/2} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (л·моль⁻¹·сек⁻¹)^{1/2} [37], что позволило определить отношение w_i/w_{O_3} . Отношение w_i/w_{O_3} , характеризующее долю озона, пошедшего на образование свободных радикалов, слабо зависит от начальной концентрации озона и имеет невысокое значение ($0,45 \pm 0,15$) (табл. XIV). Полученный результат удовлетворительно согласуется с данными, приведенными в табл. XIII, при 50 °С отношение количества образовавшейся воды к израсходованному озону, характеризующее долю радикального направления в суммарном процессе, составляло 0,42.

Полученная величина эффективности инициирования озоном радикальных процессов свидетельствует о том, что наряду с образованием свободных радикалов, озон расходуется также при молекулярном взаимодействии с ацеталем

и суммарная схема озонированного окисления ацеталей имеет следующий вид:



При температурах ниже 5 °С доля озона, расходуемого на образование свободных радикалов (направление б) пренебрежимо мала и реакция протекает через стадию образования неустойчивого гидротриоксида (направление а). С ростом температуры (выше 5 °С) увеличивается доля озона, идущая на образование свободных радикалов, и в системе реализуется цепное жидкофазное окисление.

Стехиометрия реакции озона с ацетальми зависит от условий проведения процесса таких, как температура, концентрация ацетала и др. При проведении реакции в чистом субстрате с изменением температуры стехиометрия реакции (O_3 : ацеталь) меняется от 1:1 (–20—20 °С) до 1:2 (40—60 °С); полученные результаты указывают, что при повышенных температурах ацеталь расходуется в цепных процессах (табл. XII). При концентрациях субстрата, сравнимых с концентрацией озона, такого расходования ацетала практически не наблюдается, и стехиометрическое соотношение реагирующих веществ равно 1:1 (табл. XV). Это позволило количественно оценить реакционную способность

Таблица XV
Стехиометрия реакции озона с ацетальми (I, V)

Исходный ацеталь (с, М)	Температура реакции, °С	$c_{\text{O}_3} \cdot 10^3, \text{М}$		Стехиометрическое отношение $\text{O}_3/\text{ацеталь}$
		начальная	конечная	
I ($1 \cdot 10^{-3}$)	5	1,4	0,40	0,98
	20	1,4	0,39	1,00
	40	1,4	0,38	1,00
V ($7 \cdot 10^{-4}$)	5	1,0	0,31	1,00
	25	1,0	0,32	1,00
	40	1,0	0,30	1,00

ацеталей различного строения по отношению и озону при помощи спектрофотометрического метода контроля за расходом озона в статических условиях [38]. Кинетические кривые расходования O_3 имеют одинаковый вид для всех изученных соединений и удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln ([\text{O}_3]_0/[\text{O}_3]) - \tau$, что указывает на первый порядок реакции по озону [39].

Псевдомономолекулярная константа скорости расщепления озона прямо пропорциональна начальной концентрации ацеталей и выражение для скорости озонирования изученных соединений имеет следующий вид:

$$w = k[O_3] \text{ [ацеталь]}.$$

Величина k отражает суммарную реакционную способность ацеталей по отношению к озону, причем при 25 °С процесс более чем на 80% протекает молекулярным путем.

Таблица XVI

Бимолекулярные константы скорости реакции ацеталей с озоном
(25 °С, CCl_4 , $[O_3] = (0,16 - 1,6) \cdot 10^{-3}$, $[AH] = (0,1 - 1) \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Соединение	k л/моль·сек	Соединение	k л/моль·сек
$H_2COCH_2CH_2O$	10,1	$H_2C(OC_2H_5)_2$	0,7
$H_2COCH_2CH_2CH_2O$	0,9	$H_2C(OC_4H_9)_2$	0,8
$H_2COCH_2CH_2CH_2CH_2O$	4,7	$H_2C(OCH_2CH(CH_3)_2)_2$	0,9
$CH_3HCOCH_2CH_2O$	22,8	$H_2C(OC_5H_{11})_2$	1,0
$CH_3HCOCH_2CH_2CH_2O$	3,9	$H_2C(O-C_6H_{11})_2$	2,1
$CH_3HCOCH_2CH_2CH_2CH_2O$	11,5	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	3,1
$C_6H_5HCOCH_2CH_2O$	56,3	$CH_3CH(OC_5H_{11})_2$	2,3
$C_6H_5HCOCH_2CH_2CH_2O$	19,5	$C_3H_7CH(OC_4H_9)_2$	4,1

Из сравнения бимолекулярных констант скорости реакции 1,3-диоксациклов с озоном (табл. XVI) видно, что активность ацеталей убывает в ряду 1,3-диоксолан > 1,3-диоксепан > 1,3-диоксан. Графический вид зависимости $\lg(k_n/k_6)$ от n (где $n = 5, 6, 7$) [39] аналогичен таковой для сольволиза хлорциклоалканов [40], и термического разложения циклических азоалканов [41]. Это указывает на то, что при озонлизе 1,3-диоксациклов в переходном состоянии на циклоацетальном фрагменте возникает дефицит электронной плотности, причем C^2 -углеродный атом кольца переходит из sp^3 в sp^2 -гибридизованное состояние. Стабилизация возникающей положительно заряженной частицы осуществляется как неподеленными электронными парами атомов кислорода, так и заместителями у C^2 углеродного атома цикла. С этим связано повышение реакционной способности при введении во второе положение цикла алкильного и, особенно, фенильного заместителей. Наблюдаемый эффект максимален для 1,3-диоксанов, т. к. шестичленные циклы наименее напряжены, вследствие чего сбрабатываемые из них промежуточные частицы обладают плоской структурой и p_z -орбиталь планарна неподеленным электронным парам атомов кислорода и π -орбиталям фенильного заместителя. Переходное состояние

с тригональным C^2 атомом углерода в случае семи- и, особенно, пятизвенных 1,3-диоксацикланов в большей степени отклонено от плоской структуры, вследствие чего стабилизирующее сопряжение заместителя с p_z -орбиталью менее эффективно.

1,3-Диоксаны, содержащие метильные группы при C^4 -атоме, в 2—3 раза активнее незамещенного аналога, что связано с их большей конформационной устойчивостью. Метильные группы в пятом положении не влияют на величину константы скорости реакции с озоном, и активность спиродиоксана хорошо совпадает с удвоенной способностью 5,5-диметил-1,3-диоксана.

Из рассмотрения активности 1,1-диалкоксиалканов различного строения (табл. XVI) следует, что с увеличением молекулярной массы алкоксильной группы реакционная способность ацеталей при озонировании возрастает.

Известно [12], что реакции ацеталей с озоном благоприятствует антиперипланарное расположение связи $C-H$ ацетальной функции к неподеленным электронным парам атомов кислорода. Поэтому увеличение объема спиртовой части молекулы, по-видимому, вызывает снижение скорости вращения молекулы вокруг связей $C-O$ и приводит к увеличению времени пребывания молекулы в благоприятной конформации.

Производные уксусного и масляного альдегидов существенно активнее соответствующих формалей. Очевидно, алкил увеличивает положительный заряд на атоме C^1 в переходном состоянии, тем самым понижая энергию активации лимитирующей стадии.

Особенностью озонированного окисления циклических ацеталей первично-вторичных и первично-третичных диолов-1,3 является параллельное образование двух изомерных моноэфиров [42]. На примере 4-метил-, 4,4-диметил- и 2,4-диметил-1,3-диоксанов было установлено, что суммарный выход моноэфиров составляет 80—95% (табл. XVII).

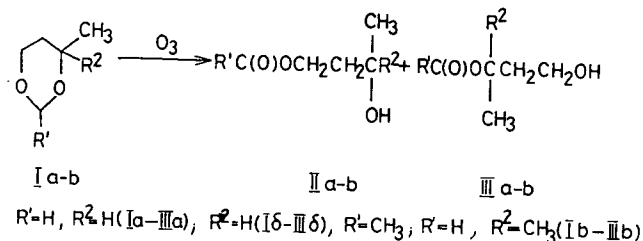
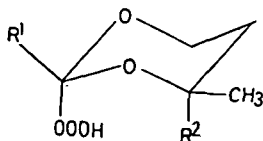


Таблица XVII
Озонирование 4-метил-1,9-диоксанов (Ia-в)

Исходные соединения	Т, °С	Время, ч	О ₃ , ммоль		Количество ацетала, ммоль		Суммарное количество окси эфиров, ммоль	Количество гидроперекисей, ммоль
			пропущено	прореагировало	начальное	конечное		
Ia	-50	27	2,1	1,3	2,9	1,3	1,3	—
	15	25	1,9	1,5	2,9	1,4	1,2	0,2
	50	15	1,3	1,2	2,9	1,4	1,3	0,4
Ib	15	17	1,3	1,2	2,8	1,2	1,1	—
Iв	15	22	1,7	1,5	2,8	1,3	1,3	—

В соответствии с [42] моноэфиры образуются в результате конкурентного распада гидротриоксида



с разрывом C^2-O^1 либо C^2-O^3 связей. В температурном интервале $-50-50^\circ C$ основными продуктами являются моноэфиры диолов-1,3 с ацилированной первичной гидроксильной группой (табл. XVIII). Более селективный распад

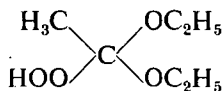
Таблица XVIII

Состав продуктов озонлиза 1,3-диоксациклянов при различных температурах

Исходные соединения	Соотношение изомеров (II)/(III)		
	$-50^\circ C$	$+15^\circ C$	$+50^\circ C$
Ia	2,0:1,0	2,0:1,0	2,0:1,0
Iб	2,5:1,0	2,0:1,0	2,0:1,0
Iв	7,0:1,0	3,0:1,0	2,0:1,0

гидротриоксида 4,4-диметил-1,3-диоксана ($-50^\circ C$ и $+15^\circ C$) может быть объяснен наличием стерической декомпресси между 1,3-*син*-аксиальными группами O_3H и CH_3 . Косвенным подтверждением этому может служить то, что величина $E_{IIIb} - E_{IIb} \approx 2,0$ ккал/моль (табл. XVIII) хорошо совпадает с величиной энергии 1,3-диоксиального отталкивания в *цис*-3-метилциклогексанол (2,4 ккал/моль [43]). Постоянство отношения (II)/(III) для 4-метил- и 2,4-диметил-1,3-диоксанов легко объясняется тем, что в соответствующих гидротриоксидах 1,3-диоксальное взаимодействие отсутствует.

Как было показано выше (табл. XII), на начальных стадиях озонированного окисления ацеталей при $T \geq 25^\circ C$ в заметных количествах образуются соответствующие гидропероксиды (АООН). Этим была продиктована необходимость изучения основных закономерностей реакции АООН с O_3 . В качестве модельного АООН был выбран гидропероксид 1,1-диэтокситана



выделенный из продуктов цепного окисления в виде натриевого производного. Строение АООН было доказано ИК- и ПМР-спектроскопией [44].

В реакции АООН с O_3 параллельно образуются этиловый спирт ($EtOH$) и этилацетат (CH_3COOEt). В условиях $\sim 100\%$ конверсии АООН ($12^\circ C$, $[АООН]_0 \approx 0,07$ моль/л) образуются: $[EtOH] = 0,06$ моль/л, $[CH_3COOEt] = 0,06$ моль/л. Из зависимости скорости расходования озона w_{O_3} от начальной концентрации O_3 и АООН (табл. XIX) следует, что бимолекулярная константа k (л/моль \cdot сек)

Таблица XIX

Зависимость скорости (w_{O_3}) и эффективной бимолекулярной константы скорости (k) расходования озона от температуры и состава реакционной смеси

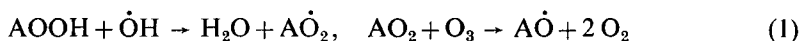
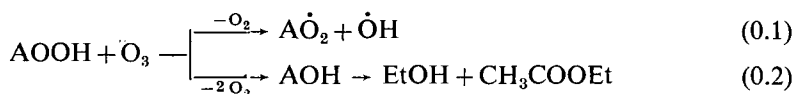
$[O_3] \cdot 10^3$ моль/л	$[AOOH] \cdot 10^3$ моль/л	$w_{O_3} \cdot 10^6$ моль/сек	$k = \frac{w_{O_3}}{[AOOH][O_3]}$ л/моль · сек	$\sqrt{\frac{[O_3]_0}{[AOOH]}}$
9 °C				
8,8	5,9	6,4	1,2	0,39
9,9	3,7	4,6	1,3	0,52
19,5	5,9	15,0	1,3	0,57
20,6	2,9	7,1	1,2	0,84
24,0	4,4	12,1	1,1	0,74
24,6	2,0	5,6	1,1	1,1
29,5	4,4	16,0	1,2	0,82
22 °C				
9,4	0,3	6,4	22,7	1,77
11,4	1,5	19,2	11,2	0,87
12,0	1,3	21,8	14,0	0,96
16,3	3,0	58,0	11,9	0,74
18,0	1,3	41,4	17,7	1,18
21,7	0,25	18,0	33,2	2,95
22,0	0,65	28,0	19,6	1,84

при 9 °C постоянна, а при 22 °C возрастает прямо пропорционально величине $\sqrt{[O_3]_0/[AOOH]_0}$. В целом, эмпирическое выражение для скорости расходования озона имеет вид:

$$w_{O_3} = k'[AOOH][O_3] + k_v[AOOH]^{1/2}[O_3]^{3/2}$$

и при 22 °C $k' = 4,5$ л/моль · сек, $k_v = 9,6$ л/моль · сек.

Сложный процесс взаимодействия АООН с O_3 можно представить схемой:



Принимая, согласно [45], вероятность выхода радикалов в объем в реакции гидропероксида с O_3 равной $\sim 0,5$, т. е. $k_{0.1} \approx k_{0.2}$; $k_0 = 2k_{0.1}$, в стационарном режиме имеем:

$$w_{O_3} = k_0[AOOH][O_3] + \frac{k_1}{\sqrt{k_3}}[O_3]\sqrt{k_{0.1}[AOOH][O_3]}.$$

Это выражение хорошо совпадает с эмпирически найденным при $k'_1 = k_0 = 2k_{0,1}$ и позволяет вычислить значения констант скорости реакции АООН с $O_3(k_0)$ и $AO_2 + O_3(k_1)$ $k_0 = 1,2$ л/моль·сек при 9 °С; $k_0 = 4,5$ л/моль·сек, $k_1 = 1,9 \cdot 10^4$ л/моль·сек при 22 °С. Интересно, что по известным данным величины констант скорости реакций пероксирадикалов цикло- $C_6H_{11}\dot{O}_2$, $CH_3\dot{O}_2$ и $C_6H_5C(CH_3)_2\dot{O}_2$ с O_3 лежат в пределах $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ л/моль·сек [43—47].

В результате изучения реакции озона с циклическими и линейными ацетальми установлено, что их высокая реакционная способность обусловлена наличием С—Н связи, смежной с двумя атомами кислорода, причем реакция затрагивает углерод-водородную связь, расположенную антиперипланарно по отношению к неподеленным электронным парам соседних атомов кислорода [12]. Рассматривая ортоэфир (триалкоксиметан) в качестве производных линейных формалей (диалкоксиметанов), в которых атом водорода замещен на алкоксигруппу, представлялось важным изучить поведение связи С—Н, смежной с тремя атомами кислорода, по отношению к озону и возможность использования этой реакции в препаративных целях.

Основными продуктами озонилина этилортоформиата являются диэтилкарбонат (II) и этиловый спирт (III), которые накапливаются параллельно (табл. XX):

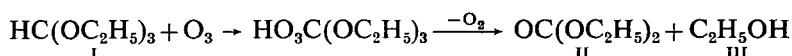


Таблица XX

Озонирование этилортоформиата (I) (исходное количество I = 6,8 ммоль)

Т, °С	Время реакции, мин	Озон, ммоль		I, ммоль		Продукты, ммоль			
		пропущено	прореагировало	прореагировало	превращение	II	III	IV	V
- 50	5	0,45	—	0,1	—	0,10	0,10	—	—
	25	2,15	0,5	0,4	5,9	0,20	0,30	0,05	—
	40	3,85	1,0	0,8	11,8	0,60	0,65	0,15	0,01
0	5	0,45	—	0,15	2,2	0,13	0,15	0,05	—
	25	2,15	1,2	1,0	14,8	0,60	0,85	0,30	0,03
20	5	0,45	—	0,25	3,7	0,18	0,25	0,05	—
	25	2,15	0,9	0,9	13,3	0,60	0,70	0,30	0,06

В меньших количествах образуются этилформиат (IV) и при 0—20 °С, пероксидные соединения (V). В специальных опытах, проведенных на большую глубину, в продуктах реакции идентифицирована уксусная кислота (VI). На начальных стадиях процесса соединения II и III накапливаются приблизительно в равных количествах, при увеличении глубины реакции наблюдается увеличение выхода спирта. В изученном интервале температур выход диэтилкарбоната и этилового спирта на израсходованный ортоэфир и озон ниже единицы и соответственно составляет: $II/I = 0,7 \pm 0,1$, $II/O_3 = 0,6 \pm 0,1$, $III/I \approx III/O_3 \approx 0,8$. Выход этилформиата на израсходованные реагенты (O_3 , I) несколько ниже:

$IV/O_3 = IV/I \approx 0,15 - 0,33$. Отношение содержания пероксидных соединений в продуктах реакции к израсходованному озону может служить мерой доли цепного окисления в общем балансе превращения. В условиях опыта при $0-20^\circ\text{C}$ это отношение не превышало величины 0,07, (табл. XX), т. е. цепная реакция в заметной степени не протекала.

С увеличением конверсии ортоэфира выход диэтилкарбоната на израсходованный ортоэфир падает, так в одном из опытов при 0 °С и глубине превращения $I \approx 90\%$ состав продуктов следующий: $II = 1,5$, $III = 5,5$, $IV = 2,0$, $V = 0,02$, $VI = 0,3$ ммоль (начальное количество ортоэфира составило 6,8 ммоль). Низкое значение отношения $II/I \approx 0,2$ может свидетельствовать о том, что часть образующегося диэтилкарбоната вовлекается во вторичные реакции.

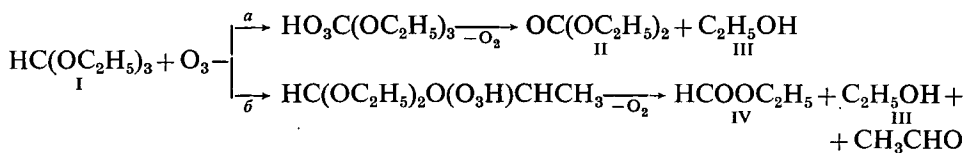
Кинетические закономерности реакции этилортоформиата с озоном изучали в растворе CCl_4 , опыты проводили при $[\text{I}]_0 \gg [\text{O}_3]_0$, где $[\text{I}]_0$ и $[\text{O}_3]_0$ — исходные концентрации ортоэфира и озона соответственно. Как видно, озон расходуется псевдомономолекулярно с константой скорости $k' = k[\text{I}]_0$. С увеличением $[\text{I}]$ псевдомономолекулярная константа скорости линейно возрастает, т. е. порядок реакции по I также первый. Следовательно, начальные скорости расходования озона подчиняются уравнению второго порядка $w = k[\text{I}][\text{O}_3]$. Зависимость константы скорости реакции k от температуры приведена ниже:

Температура, °C	10	20	35	50
k , л/моль · сек	0,42	0,60	2,8	5,4

Энергия активации озонолиза этилортоформиата $E = 13,0 \pm 1,6$ ккал/моль и $k = 3 \cdot 10^9$ exp. $(-13\,000/RT)$ л/моль·сек. Из сравнения бимолекулярных констант скорости реакции озона со спиртами [48], линейными ацетальдами [49] и ортоэфиром при 20 °C (k , л/моль·сек) следует, что активности этилортоформиата и диэтоксиметана близки и примерно вдвое превосходят активность этилового спирта и значительно уступают 1,1-диэтоксигтану:

$$k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:k_{\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}:k_{\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2}:k_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2} = 0,35:0,60:0,70:3,1.$$

Схему процесса можно представить как результат взаимодействия озона с ортоэфиром по двум направлениям:



Для оценки вклада направления *a* и *b* в суммарный процесс (при конверсии $I \leq 15\%$) использовали отношения количества образовавшегося продукта II и IV к израсходованному ортоэфиру I. В интервале -50 — 20°C значения отношений изменяются слабо и соответственно равны: $II/I = 0,60$ — $0,75$, $IV/I = 0,26$ — $0,33$. Следовательно, атака озоном C—H связи, смежной с тремя атомами кислорода, является преимущественным направлением процесса озонлиза и составляет ~ 60 — 75% .

Наличие в продуктах реакции соединений перекисного характера, по-видимому, связано с протеканием в системе радикально-цепного окисления, что известно для гем-диалкоксиялканов [37].

Однако в изученных условиях выход пероксисоединений на израсходованный этилортоформиат не превышает 7%, следовательно, эффективность инициирования радикальных процессов при озоноллизе ортоэфира ($-50-20^{\circ}\text{C}$) имеет довольно низкое значение, и озон в основном, расходуется на реакцию, протекающую по нерадикальному механизму.

Таким образом, в ряду алканы, простые эфиры, 1,1-диалкоксиалканы и 1,1,1-триалкоксиметаны, доля молекулярного направления расходования озона возрастает.

Сравнение реакционной способности алканов, моно- и диалкоксиалканов линейной и циклической структуры

Результаты проведенного исследования показали, что инициированное окисление ацеталей молекулярным кислородом—сложный радикально цепной процесс, обладающий рядом особенностей, отличающих его от окисления и углеводородов, и близких по строению алифатических и циклических эфиров.

Установлено, что зарождение цепей в окисляющихся линейных и циклических ацетялях протекает по тримолекулярной реакции, при этом наблюдается первый порядок по кислороду и второй—по субстрату. Доказано, что образование свободных радикалов на начальных стадиях окисления ацеталей преимущественно происходит в результате отрыва атома водорода от $\text{C}-\text{H}$ связи при атоме углерода, смежного с двумя атомами кислорода.

Из сопоставления скоростей зарождения цепей при окислении диалкоксиалканов (1,1-дибутоксизетана— w_0^{I} , дибутоксиметана— w_0^{II}) и алканов (н-декан— w_0^{III} , гексан— w_0^{IV}) следует, что замена двух метиленовых групп в алкане на атомы кислорода приводит к значительному увеличению активности молекул в реакции с кислородом ($w_0^{\text{I}} : w_0^{\text{II}} : w_0^{\text{III}} : w_0^{\text{IV}} = 70 : 13 : 2,6 : 1,6$; 150°C). Наблюдаемое нельзя объяснить лишь уменьшением энергии разрыва атакуемой $\text{C}-\text{H}$ связи. По-видимому, имеет место существенное влияние структуры переходного состояния при взаимодействии O_2 с полярными молекулами ацеталей и неполярным углеводородом на величину k_0 .

Ацетали, как большинство углеводородов и кислородсодержащих соединений, окисляются по свободнорадикальному цепному механизму с квадратичным обрывом цепей на пероксирадикалах, содержащих ацетальный фрагмент, окисляемость ацеталей близка к окисляемости простых эфиров и существенно выше таковой для насыщенных углеводородов (табл. XXI). На основании измеренных значений констант скорости продолжения (k_2) и обрыва цепей (k_6) окисления наблюдаемое можно объяснить влиянием ацетального фрагмента на реакционную способность ацетальпероксирадикалов.

Парциальные константы скорости продолжения цепей для ацеталей в ~ 200 раз превосходят таковые для углеводородов (табл. XXI). Специфика взаимодействия ацеталей с молекулярным кислородом и пероксирадикалами связана с наличием двух атомов кислорода, значительно ослабляющих соседние $\text{C}-\text{H}$ связи. Поскольку, при этом происходит преимущественный отрыв атома водорода от углерод-водородной связи, смежной с двумя атомами кислорода, с образованием диалкоксиалкильного радикала, свободная валентность которого частично стабилизирована за счет взаимодействия свободного электрона с

Таблица XXI

Кинетические параметры окисления некоторых соединений молекулярным кислородом (60°)

Соединение	$(k_2 \cdot k_6^{-1/2}) \cdot 10^3$ (л/моль·сек) ^{1/2}	$k_6 \cdot 10^{-7}$	k_2 л/моль·сек	k_2^H
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	1,8	2,3	8,4	8,4
H ₃ C(OC ₂ H ₅) ₂	0,63	7,8	5,6	2,8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	0,56	6,7	4,5	1,1
и-С ₆ H ₁₂	0,2	0,5	0,5	0,04

p-электронами атомов кислорода. Аналогичная стабилизация имеет место в кислородсодержащих соединениях (спиртах, сложных эфирах) [2].

Окислением ацеталей в присутствии гидропероксида кумила, как источника однотипных пероксирадикалов, определены константы скорости реакции ацеталей с кумилпероксирадикалами (k'_2). Установлено, что все метиленовые группы ацетала атакуются кумилпероксирадикалами, однако наибольшей реакционной способностью обладает С—Н связь атома углерода, смежного с двумя атомами кислорода. Значения констант k'_2 увеличиваются ~5—7 раз при переходе от формалей к ацеталам, а увеличение числа метиленовых групп в молекуле ацетала лишь незначительно изменяет величину k'_2 . На основании сопоставления полученных результатов с известными из литературы значениями k'_2 для углеводов [21] выявлено значительное увеличение реакционной способности молекул при наличии в углеводородной цепи двух гетероатомов (70 °С, k'_2/H (декан): k'_2/H (дибутоксиметан) = 1:200).

В результате изучения ингибированного окисления ацеталей установлен механизм реакции, найденные стехиометрические коэффициенты ингибирования близки к двум. При окислении ацеталей фенолы и нафтолы являются слабыми ингибиторами. Эффективные константы скорости ингибирования $k_7^{\text{эф}}$ примерно на порядок меньше, чем в углеводородах. Большое различие этих величин, как было установлено, связано с образованием ассоциата между молекулами ацетала и ингибитора. Наиболее прочные ассоциаты образуют фенолы, что определяет предпочтительность использования в качестве антиоксидантов пространственно-затрудненных ароматических аминов. На основании измеренных величин констант скорости обрыва цепей и термодинамических параметров Н-связи между молекулами ацетала и ингибитора были рассчитаны значения констант скорости ингибирования. Они оказались сравнимыми со значениями констант в окисляющихся углеводородах (этилбензол [1]).

Установлено, что первичным молекулярным продуктом окисления ацеталей является гидропероксид. В разившемся окислении, наряду с гидропероксидом, параллельно накапливаются спирты, сложные эфиры, альдегиды и карбоновые кислоты. Брутто-распад и распад гидропероксидов ацеталей на радикалы происходит по мономолекулярной реакции. Экспериментально найдено, что образование радикалов с участием молекул гидропероксида и исходного ацетала, а также продуктов его окисления незначительно, поскольку происходит образование кинетически неактивного комплекса: АООН... ацеталь. Доказано, что

вклад радикально-цепного процесса в брутто-распад гидропероксида в среде ацетала составляет $\sim 50\%$.

Результаты исследований реакции ацеталей с озоном [39, 42], а также известные литературные данные [12, 50] косвенно свидетельствуют об образовании в переходном состоянии ионной пары $[A^{\oplus} \dots HO_3^{\ominus}]$, которая затем рекомбинирует с образованием гидротриоксида. Подробное изучение состава продуктов в диапазоне температур $-20-60^\circ\text{C}$ показывает, что разложение гидротриоксида может осуществляться молекулярным и радикальным путем, причем при температуре ниже 5°C радикальное направление процесса ничтожно.

Следует отметить, что радикальные процессы более характерны для линейных ацеталей (при 60°C , $\sim 50\%$), при повышенных температурах реализуется цепной процесс окисления 1,1-диалкоксиалкана, инициированного O_3 , с образованием соответствующего гидротриоксида. В результате кинетического исследования гидропероксида с озоном выявлены два пути его расходования: цепной, протекающий со скоростью $w_{O_3} = k_v \cdot [AOOH]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2}$, и нецепной, $w_{O_3} = k_0 \cdot [AOOH] \cdot [O_3]$.

Полученные результаты позволили разработать селективные методы получения гидропероксидов, сложных эфиров, моноэфиров гликолей и диалкилкарбонатов окислением ацеталей и родственных соединений молекулярным кислородом и озоном. Конверсия реагентов близка к количественной и селективность образования целевых продуктов составляет $70-95\%$ [49].

Литература

- [1] Эмануэль, Н. М., Е. Т. Денисов, З. К. Майзус: Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. «Наука», Москва, 1965.
- [2] Денисов, Е. Т., Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков: Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. «Наука и техника», Минск, 1975.
- [3] Эмануэль, Н. М., Г. Е. Заиков, З. К. Майзус: Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Москва, 1973.
- [4] Рахманкулов, Д. Л., Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, А. М. Сыркин: Технология органических веществ, том 5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. Москва, 1979.
- [5] Mitteil, H., H. E. Seyfarth, A. Hesse: Chem. Ber., **100**, 2491 (1967).
- [6] Wolpers, J., W. Ziegenbein: Tetrahed. Lett., **1971**, 3889.
- [7] Seyfarth, H. E., A. Rieche, A. Hesse: Chem. Ber., **100**, 624 (1967).
- [8] Ikeda, C. K., R. A. Braun, R. Sorenson: J. Org. Chem., **29**, 286 (1964).
- [9] Seyfarth, H. E.: Chem. Ber., **101**, 2069 (1968).
- [10] Seyfarth, H. E.: Z. Chem., **9**, 150 (1969).
- [11] Deslongchamps, P., P. Atlani, D. Féchel, A. Malaval, C. Moreau: Can. J. Chem., **52**, 3651 (1974).
- [12] Deslongchamps, P.: Tetrahedron, **31**, 2463 (1975).
- [13] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Р. А. Караханов, М. Барток: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, 267 (1977).
- [14] Варданян, Р. Л., И. Г. Вернер, Е. Т. Денисов: Кинетика и катализ, **14**, 575 (1973).
- [15] Эстрина, Г. Я., С. А. Агешева, М. Р. Скурко, Э. М. Курамшин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. орг. хим., **17**, 2573 (1981).
- [16] Яновская, Л. А.: Докл. АН СССР, **241**, 129 (1978).
- [17] Рахманкулов, Д. Л., В. С. Мартемьянов, С. А. Агешева, В. А. Бродин, С. С. Злотский: Хим. гетероцикл. соед., **1975**, 1190.
- [18] Ковтун, Г. А., А. А. Казанцев, А. Л. Александров: Изв. АН СССР, Сер. хим., **1978**, 2635.
- [19] Саматов, У. Я., А. Л. Александров, И. Р. Ахунов: Изв. АН ССР, Сер. хим., **1978**, 2254.
- [20] Злотский, С. С., С. А. Агешева, А. Л. Александров: Нефтехимия, **15**, 742 (1975).
- [21] Денисов, Е. Т.: Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. «Наука», Москва, 1971.

- [22] Howard, J. A.: *Adv. Free Radical Chem.*, **4**, 49 (1972).
[23] Денисов, Е. Т.: *Успехи химии*, **39**, 62 (1970).
[24] Bennett, J. E., R. Summers: *Can. J. Chem.*, **52**, 1377 (1974).
[25] Эстрина, Г. Я., С. А. Агешева, Э. М. Курамышин, У. Б. Имашев, Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Арм. хим. ж.*, **32**, 975 (1979).
[26] Эстрина, Г. Я., С. А. Агешева, Э. М. Курамышин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Нефтехимия*, **20**, 273 (1980).
[27] Adamic, K., J. A. Howard, K. U. Ingold: *Can. J. Chem.*, **47**, 3804 (1969).
[28] Hendry, D. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5433 (1967).
[29] Привалова, Л. Г., З. К. Майзус: *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1964**, 281.
[30] Антоновский, В. Л., Е. Т. Денисов, Л. В. Солнцева: *Кинетика и катализ*, **7**, 409 (1966).
[31] Эстрина, Г. Я., Э. М. Курамышин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. орг. хим.*, **16**, 1598 (1980).
[32] Агешера, С. С., А. Л. Александров, В. С. Мартельянов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. прикл. хим.*, **50**, 939 (1977).
[33] Скурко, М. Р., П. С. Белов, У. Б. Имашев, К. Бяшимов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Изв. АН Туркм. ССР, Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук*, **1979**, 123.
[34] Разумовский, С. Д., А. А. Кефели, Г. Б. Заиков: *Ж. орг. хим.*, **7**, 2044 (1971).
[35] Шерешовец, В. В.: *Канд. дисс., ОИХФ, Черноголовка*, 1978.
[36] Stary, F. E., D. E. Einge, R. W. Murray: *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1880 (1976).
[37] Агешева, С. А., Эстрина Г. Я., У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. прикл. хим.*, **51**, 2304 (1978).
[38] Комиссаров, В. Д., А. Я. Герчиков: *Кинетика и катализ*, **15**, 916 (1974).
[39] Брудник, Б. М., С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов: *Докл. АН СССР*, **241**, 129 (1978).
[40] Brown, H. C., M. Borkowski: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952).
[41] Hinz, J., C. Rüchardt: *Liebigs Ann. Chem.*, **765**, 94 (1972).
[42] Брудник, Б. М., Л. В. Спирихин, Э. М. Курамышин, У. Б. Имашев, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. орг. хим.*, **16**, 1281 (1980).
[43] Hanack, H.: *Conformation Theory*, Acad. Press, N. Y., **3**, 16 (1980).
[44] Brudnik, B. M., I. N. Komissarova, E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 97 (1980).
[45] Шерешовец, В. В., В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов: *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1978**, 2482.
[46] Комиссаров, В. Д., Л. Г. Галимова, И. Н. Комиссарова, В. В. Шерешовец, Е. Т. Денисов: *Докл. АН СССР*, **235**, 1350 (1977).
[47] Комиссаров, В. Д., И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов: *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1979**, 1205.
[48] Герчиков, А. Я., Е. П. Кузнецова, Е. Т. Денисов: *Кинетика и катализ*, **15**, 509 (1974).
[49] Брудник, Б. М.: *Канд. дисс., УНИ, Уфа*, 1980.
[50] Nangia, P. S., S. W. Benson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3105 (1980).

OXIDATION OF ACETALS WITH MOLECULAR OXYGEN AND OZONE IN LIQUID PHASE

E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov,
M. Bartók, Á. Molnár

Kinetics and mechanism of oxidation of 1,1-dialkoxyalkanes and related compounds with molecular oxygen and ozone have been investigated in liquid phase. Connection of structure and reactivity of acetals in reaction with peroxyradicals of different kinds have been discussed. Interpretations of quantitative reaction parameters have been treated. Mechanism of ozonolysis of acetals and their derivatives as well as effects of structure and temperature on reaction rate and reaction directions have been interpreted. Some characteristics of the investigated transformations have been elucidated.

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ. II.

II. СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А. А. БАРАН¹ и Б. Э. ПЛАТОНОВ²

(Поступило в редакцию 17 апреля 1981 г.)

Рассмотрены коллоиднохимические методы изучения структуры адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений. Приведены результаты определения параметров адсорбционных слоев неионогенных водорастворимых полимеров (полиэтиленоксида, поливиниловых спиртов и метилцеллюлозы) на поверхности дисперсных частиц с помощью комплекса электроповерхностных измерений.

Стабилизирующее или флокулирующее действие полимеров на дисперсные системы зависит не только от количества адсорбированного высокомолекулярного соединения (ВМС), но и от структуры формирующегося на частицах адсорбционного слоя. Для описания последней необходимо знать, по крайней мере, три параметра [1]: (а) общую величину адсорбции Γ ; (б) число или долю элементарных звеньев полимерной цепи, непосредственно контактирующих с поверхностью (ν) и (в) характер распределения плотности звеньев по нормали к поверхности или, в качестве приближения, толщину адсорбционного слоя (Δ). Определение первого из этих параметров обычно не вызывает затруднений, для нахождения двух других требуется применение специальных методов.

1. Простейший и широко используемый способ оценки структуры адсорбционного полимерного слоя заключается в расчете количества адсорбата, которое может разместиться теоретически в насыщенном монослое макромолекул на единице площади, т. е. при условии полного распрямления полимерной цепи. Можно предположить, что элементарные звенья гидрофильных полимеров адсорбируются со своей прочно связанной гидратационной сферой, составляющей, например, для поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленоксида (ПЭО) две молекулы воды/звено [2, 3]. Тогда посадочным площадкам гидратированных звеньев ПВС и ПЭО, составляющим 30 и 28 Å² [4, 5], при максимально плотной упаковке звеньев на поверхности отвечает $\Gamma_{cs}=0,24$ и 0,26 мг/м², а с учетом неполного (около 70%-го [1, 4—6]) покрытия поверхности в первом слое и того меньше — 0,17 мг/м². Это в несколько раз меньше измеренных Γ указанных полимеров на частицах иодида серебра, сульфида сурьмы,

¹ Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, СССР

² Киевский педагогический институт, СССР

оксидов, полистирольных латексов (подробнее см. первое сообщение [7]). Таким образом, модель адсорбции водорастворимых полимеров в виде плоского монослоя должна быть отброшена. Этот результат позволил также обосновать вывод о том, что слабая зависимость Γ_{cs} от молекулярной массы полимера не всегда может рассматриваться как однозначное свидетельство плоского расположения полимерных цепей в адсорбционном слое [8], как это обычно предполагали на основе анализа уравнения Перкеля-Ульмана [8, 9, 10].

II. Для измерения толщины адсорбционных слоев полимеров на твердой поверхности могут быть использованы разнообразные физикохимические методы: эллипсометрия (пригодная для определения Δ на гладких поверхностях), ультрацентрифугирование, диффузия, спектроскопия интенсивности флукутаций, вискозиметрия, седиментация и измерение обемов осадков [9]. Толщины слоев поливинилового спирта на поверхности капель масла в воде были измерены методом интерференции света [11—12]. Подробный анализ достоинств и недостатков перечисленных методов не входит в задачу данной статьи, поэтому читатель отсылается к соответствующим публикациям [6, 9, 10, 13].

Для иллюстрации рассмотрим лишь несколько характерных примеров. Авторы [6, 14] определяли эффективную толщину адсорбционного слоя ПВС на частицах AgI путем измерения вязкости золя капиллярным методом. Суть метода заключается в том, что адсорбционный слой полимера считается гидродинамически непроницаемым, поэтому адсорбция ВМС для этой модели должна привести к увеличению объемной доли дисперсной фазы и вязкости дисперсии, т. е. $\varphi^* = f\varphi$, где φ — объемная доля частиц в отсутствие и φ^* — то же в присутствии полимерной оболочки. Фактор увеличения объемной доли f находится по уравнению Эйнштейна, принимающего для частиц с адсорбированным ВМС вид [6, 14]: $\eta_{отн}^*/\varphi = K_E f + K^2 (K_E f)^2 \varphi$ где: $\eta_{отн}^*$ — относительное изменение вязкости золя по сравнению с вязкостью среды, K_E — коэффициент Эйнштейна, K' — коэффициент, учитывающий взаимодействие между частицами. Отсюда для сферических частиц толщина адсорбционного слоя находится как $\Delta = R(f^{1/3} - 1)$, здесь R — радиус непокрытых частиц. Результаты измерения «вискозиметрической» толщины ПВС на AgI показаны на рис. 1. Небольшая толщина слоя при малых Γ указывает на высокую долю звеньев, контактирующих с поверхностью в этом случае. Следует также отметить согласие хода кривой зависимости с таковой, полученной другими методами.

Авторы [13] сравнивали обемы макромолекул фракционированных образцов ПВС в растворе, найденные вискозиметрически, с Δ этих полимеров на поверхности полистирольного латекса, определенным методом седиментации в ультрацентрифуге. Найдено соответствие между обемами полимерного клубка в растворе и в поверхностном слое, в связи с чем высказаны соображения о возможности адсорбции недеформированных статистически свернутых клубков. Этими же авторами [15] было найдено хорошее соответствие толщин ПВС на этих же частицах, определенных различными методами — по обьему осадка, центрифугированием, диффузией, но они оказались меньшими, чем Δ , вычисленная из электрофоретических измерений.

III. Несколько подробнее рассмотрим определение параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений, широко применявшихся в наших работах. Возможность получения такой ин-

формации обусловлена фактом влияния адсорбции ВМС на параметры двойного слоя: заряд поверхности σ_0 , электрокинетический потенциал и поверхностную проводимость κ^s . Измерение этих параметров дает информацию о доле звеньев, адсорбированных поверхностью ν , степени покрытия последней полимером θ и о толщине адсорбционного слоя.

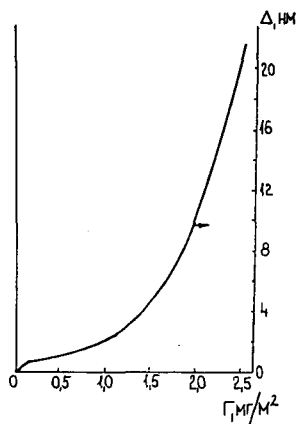


Рис. 1. Зависимость «вискозиметрической» толщины слоя поливинилового спирта (1% ацетатных групп) с М. М. $1,01 \cdot 10^5$ от величины адсорбции на частицах золя йодида серебра; по [6, 14]

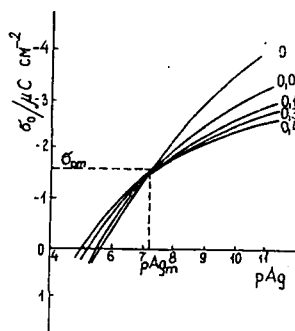


Рис. 2. Поверхностный заряд дисперсии йодида серебра в растворе 10^{-1} моль нитрата калия в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $1,06 \cdot 10^5$. Цифры около кривых показывают величину адсорбции в мг/м²; по [1]

Определение перечисленных параметров базируется на представлении о том, что имеется определенная аналогия между структурой ДС и полимерной оболочкой на поверхности. Подобно двойному электрическому слою, который условно делят на плотный (штерновский) слой, где имеет место специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, и диффузный слой с экспоненциальным снижением концентрации противоионов по мере удаления от стенки, так и адсорбционный полимерный слой в большинстве случаев может быть разделен на первый (плотный) слой непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев рыхлый слой обращенных в сторону раствора хвостов и петель с постепенным уменьшением плотности звеньев расстоянием [16—19]. Распределение плотности звеньев в различных частях адсорбционного слоя зависит от многих факторов — количества поглощенного вещества, энергии адсорбции звена, качества растворителя и др. Слой Штерна и плотный слой адсорбированных звеньев имеют близкую толщину порядка 4—5 Å. Поэтому исследование слоя Штерна, что возможно в концентрированных растворах электролитов, когда ДС сильно сжат, дает сведения о параметрах первого (плотного) слоя адсорбированных макромолекул. Измерение характеристик диффузного ионного слоя (разбавленные растворы электролитов) позволяет судить о локализации

находящихся за плотным слоем хвостов и петель, толщине адсорбционного слоя и др. [1].

Адсорбция полимера и плотность поверхностного заряда. Большинство опытных данных по влиянию адсорбции неионных полимеров на σ_0 получено на гидрофобных дисперсиях иодида серебра и сульфидов металлов [4, 5, 20—22] и, частично, на оксидах [1, 23, 24]. Методом потенциометрического титрования Ликлема с сотрудниками показали [1, 25], что адсорбция ПВС приводит к уменьшению наклона кривых σ (рAg) и к смещению точки нулевого заряда (т.н.з.) в область более положительных значений) рис. 2). Первый эффект, эквивалентный уменьшению емкости ДС, обусловлен вытеснением противоионов из слоя Штерна звеньями полимера и уменьшением диэлектрической проницаемости поверхностного слоя из-за замещения молекул воды на звенья полимерной цепи. Смещение т.н.з. может быть обусловлено изменением специфической адсорбции ионов или изменением χ -потенциала при замещении дипольной воды в приповерхностном слое на диполи полярных звеньев. По данным о смещении т.н.з. частиц AgI в результате адсорбции ПВС авторы [1, 25] оценили степень покрытия поверхности адсорбированным полимером θ , которая составила в данном случае 70%. Основа этого метода заключается в том, что в отсутствие специфической адсорбции ионов смещение т.н.з. пропорционально числу адсорбированных дипольных молекул (звеньев) на единицу площади. Перенос этих представлений на случай адсорбции ВМС наталкивается на ряд трудностей, которые проанализированы Ликлем [1, 25].

В работах [21, 22] показано, что адсорбция ПЭО и ПВС на поверхности отрицательно заряженных частиц иодида серебра, содержавших потенциалоопределяющие I-ионы с изотопной меткой I^{131} , не сопровождается десорбцией п. о. ионов. В то же время было обнаружено [21, 22], что с увеличением адсорбции ПЭО σ_0 сульфида сурьмы уменьшается (на $\sim 20\%$) до некоторого предела, после чего она уже не изменяется. Уменьшение заряда поверхности мы определяли здесь по изменению суммарного поглощения меченых противоионов при концентрациях электролитов, обеспечивающих выход изотерм адсорбции противоионов на насыщение. Уменьшение b_0 объяснялось нами появлением «адсорбционного скачка потенциала» ψ_d в слое дипольных звеньев ПЭО, ориентированных к поверхности своим отрицательным полюсом (атомом кислорода). Такая ориентация — следствие возникновения водородных связей кислородом оксиэтиленовой группы с водородом кислых групп на поверхности Sb_2S_3 , как это установлено в системе SiO_2 -ПЭО- H_2O методом ИК-спектроскопии [26]. Поскольку величина межфазного скачка потенциала ψ_0 однозначно определяется активностью п. о. ионов, то в общем виде $\psi_0 = \psi_i + \psi_d$, где ψ_i — ионная и ψ_d — дипольная составляющая межфазного скачка. Таким образом, при отмеченной выше ориентации звеньев ПЭО знаки ψ_i и ψ_d совпадают, т. е. появление ψ_d неизбежно вызовет уменьшение ψ_i , что должно сопровождаться уменьшением σ_0 сульфида сурьмы — это и наблюдается на опыте. Отсутствие десорбции п. и. с поверхности AgI при адсорбции ПЭО и ПВС интерпретировалось в [21, 22] как несовпадение знаков ψ_i и ψ_d в этом случае вследствие ориентации звеньев полимера отрицательным полюсом в сторону жидкой фазы. Было также показано, что адсорбция ПВС не влияет на положение т.н.з. и поверхностный заряд аморфного кремнезема [27], оксидов железа [1] и алюминия [23]. Для двух последних это было объяснено тем [1], что по-

верхностный заряд оксидов в значительной мере локализован в порах гелеобразного слоя, недоступных для полимера.

На основании данных о $\Delta\sigma_0$ поверхности Sb_2S_3 при адсорбции ПЭО мы оценивали число контактов адсорбированной макромолекулы с поверхностью [28]. В основе предлагаемого метода определения ν лежит представление о том, что при умеренных ионных силах раствора основная доля скачка потенциала приходится на плотную часть ДС, толщина которой соизмерима с длиной элементарного звена ПЭО (4—5 Å). Тогда при незначительном изменении емкости ДС в присутствии полимера условие постоянства поверхностного потенциала $\psi_0 = \text{const}$ (при неизменности концентрации п. о. ионов) может быть заменено условием постоянства поверхностного заряда $\sigma_0 = \theta_i + \sigma_d = \text{const}$, где σ_i — ионная составляющая заряда, а σ_d представляет собой суммарный заряд ориентированных по нормали к поверхности концов адсорбированных диполей. Приравнявая измеренный на опыте $\Delta\sigma_0$ величине σ_d , можно рассчитать число концов диполей n , ориентированных в адсорбционном слое полимера по соотношению $\Delta\sigma_0 = \sigma_d = \mathcal{D}n/\ell$, где \mathcal{D} — дипольный момент в дебаях, ℓ — плечо диполя. Полученные результаты (подробнее см. [28]) показывают, что: (1) при данной Γ число контактов ПЭО с поверхностью не зависит от его М. М., (2) с увеличением степени заполнения адсорбционного слоя доля контактирующих с поверхностью звеньев на одну адсорбированную макромолекулу уменьшается и (3) доля звеньев, непосредственно связанных с поверхностью, даже при малых Γ составляет не более 1/3 от общего числа поглощенных звеньев, в хорошем согласии с данными для других систем полимер — твердое тело [9, 10].

Электрокинетический потенциал. Адсорбция неионного полимера может привести к изменению величины, а иногда и знака ζ -потенциала дисперсных частиц [4—6, 8, 20, 22]. Характерная зависимость ζ частиц золей иодида серебра и сульфида сурьмы и других от концентрации прибавленного поливинилового спирта иллюстрируется рис. 3. Подобные зависимости были получены и при

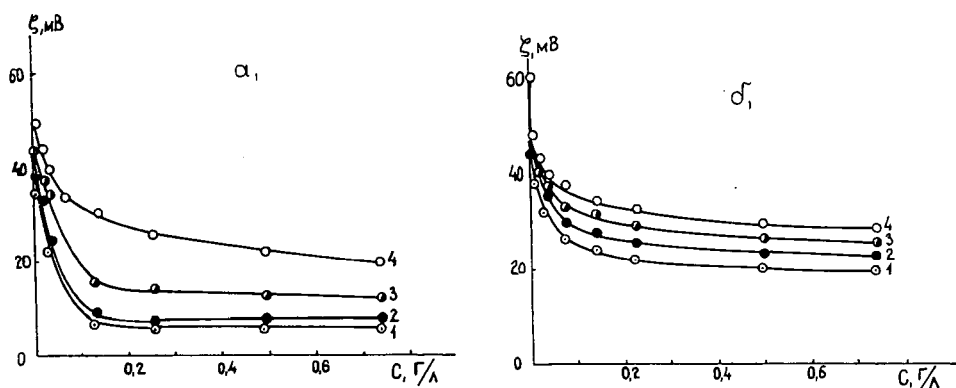


Рис. 3. а) Влияние добавок поливинилового спирта на электрокинетический потенциал частиц золя сульфида сурьмы: 1—ПВС—18 (18% ацетатных групп) с М. М. $6,5 \cdot 10^4$; 2—ПВС—12 с М. М. $5,9 \cdot 10^4$; 3—ПВС—2 с М. М. $4,1 \cdot 10^4$ и 4—ПВС—12 с М. М. $2,2 \cdot 10^4$; по [4,5]

б) Влияние добавок поливинилового спирта на электрокинетический потенциал частиц золя иодида серебра; обозначения те же, что и на рис. а)

добавлении к этим золям других незаряженных полимеров — полиэтиленоксидов, метилцеллюлозы. Как видно, увеличение содержания ВМС в системе сопровождается непрерывным уменьшением ζ , причем основное его падение приходится на область небольших добавок полимера, после чего кривые ζ (С) становятся более пологими с тенденцией выхода на плато. Выполненные на одних и тех же объектах адсорбционные и электрокинетические измерения позволили построить зависимость ζ -потенциала от величины адсорбции полимера (в качестве примера см. рис. 4). Эти кривые характеризуются медленным снижением электрокинетического потенциала при малых Γ (здесь толщина полимерного слоя меньше или соизмерима с толщиной диффузного ионного слоя), затем более быстрым падением с ростом адсорбции полимера, которое снова сменяется постепенным снижением ζ с последующим выходом кривых ζ (Γ) на плато, соответствующем завершению формирования на поверхности адсорбционной оболочки.

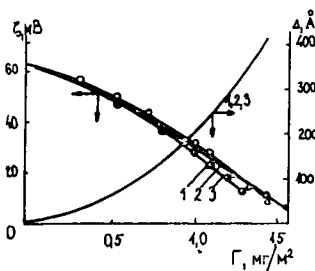


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала частиц йодида серебра и толщины полимерной оболочки на них от количества адсорбированного полиэтиленоксида с М. М. $2,3 \cdot 10^5$ (1), $1,3 \cdot 10^6$ (2) и $2,6 \cdot 10^6$ (3) по [5]

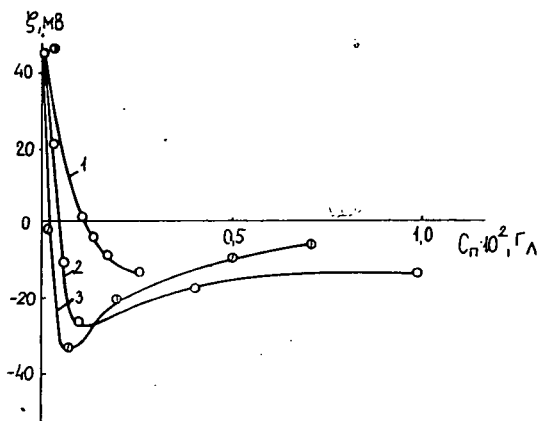


Рис. 5. Влияние добавок полиэтиленоксида с М. М. $6 \cdot 10^3$ (1), $2,3 \cdot 10^5$ (2) и $1,3 \cdot 10^6$ (3) на электрокинетический потенциал частиц золя йодида серебра; по [22]

При исследовании влияния ПЭО и ПВС на электрокинетический потенциал частиц положительного золя AgI было обнаружено необычное на первый взгляд явление [22, 28]: перезарядка частиц этого золя в присутствии неионных полимеров (рис. 5). Этот эффект может быть объяснен на основе развитых нами представлений о возникновении «адсорбционного скачка потенциала» в слое ориентированных на поверхности дипольных звеньев ПЭО и ПВС. Если принять, как и в случае границы раздела ртуть-раствор ПЭО [29], что дипольные звенья ориентированы к гидрофобной поверхности AgI своими положительными (углеводородными) концами, то знак ψ_d совпадет со знаком ионного скачка φ_i для положительного золя. Появление ψ_d при сохранении постоян-

ства ψ_0 вызовет уменьшение ионного скачка по абсолютной величине (при $\psi_i > \psi_d$) или даже изменение его знака (при $\psi_i < \psi_d$), что и фиксируется в уменьшении положительных значений ζ и изменении его знака.

Поскольку, как отмечалось, адсорбированный полимер не изменяет существенно заряд поверхности частиц, то естественно предположить, что наблюдаемое на опыте снижение ζ обусловлено в первую очередь смещением плоскости скольжения вглубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбционных слоев возрастающей толщины. В случае, если даже адсорбция ВМС и приводит к изменению σ_0 , то это, как указывалось, наблюдается при малых степенях покрытия поверхности и при вычислении ζ -потенциала можно учесть этот эффект, как это сделано в системе сульфид сурьмы-раствор ПЭО [30]. Толщина адсорбционного слоя Δ может быть вычислена исходя из зависимостей ζ [Г] на основе двух допущений [4—6, 8, 30]: (1) адсорбированный полимер не изменяет распределения ионов в ДС, так как концентрация звеньев за пределами слоя Штерна низка [10] и (2) полимерная оболочка является гидродинамически непроницаемой. Тогда для каждого измеренного значения ζ можно вычислить координату плоскости скольжения X из равновесного распределения потенциала по известной формуле теории диффузного ДС [31]:

$$th\left(\frac{Ze\zeta}{4kT}\right) = th\left(\frac{Ze\psi_\delta}{4kT}\right) \exp(-\chi x); \quad x = \Delta - \delta$$

где: χ — обратный дебаевский радиус, e — элементарный заряд, Z — валентность противоиона, kT — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру, δ — толщина слоя Штерна, x — расстояние плоскости скольжения до границы штерновского слоя, Δ — толщина слоя полимера. В качестве потенциала слоя Штерна ψ_δ принимается обычно величина ζ в отсутствие полимера. Этот метод был использован для расчета Δ при адсорбции ПЭО, ПВС и МЦ на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы [4—6, 8, 30, 32], а также латексов [15].

Полученные результаты показывают (рис. 4), что с увеличением адсорбции ВМС толщины адсорбционных слоев возрастают, достигая сотни ангстрем. Существенно, что при данной величине адсорбции Δ мало зависит от молекулярной массы образца, а для ПВС также и от содержания ацетатных групп в молекуле [5, 6, 20, 8]. Это эквивалентно утверждению, что средняя длина адсорбированных петель и хвостов также мало зависит от М. М. Найденные таким путем значения Δ с точностью до 20—40% совпадают с таковыми, определенными другими методами — для ПВС на AgI вискозиметрически [6, 14], для ПЭО на той же поверхности с помощью электронной микроскопии [32], для ПВС на частицах латексов-методами измерения об"ема осадков, ультрацентрифугирования и диффузии [15].

Предложенный метод определения толщины адсорбционного слоя не лишен ограничений и недостатков, которые обусловлены трудностями вычисления ζ — потенциала вследствие поляризации ДС во внешнем поле, необходимости учета влияния кривизны поверхности частиц при $\chi a \lesssim 1$ и трудностями определения истинной величины ψ_δ -потенциала (как указывалось, нами принято упрощающее допущение, что $\psi_\delta \approx \zeta_0$). Одним из нас [30] на примере адсорбции ПЭО на мелких ($a \approx 110$ Å), со значительной кривизной, частицах

Sb_2S_3 детально проанализировано влияние указанных осложняющих факторов на результаты расчета Δ из электрофоретических данных. Было показано, что при значении $Rel=2$ (критерий $Rel = \frac{\exp(\psi_{\delta/2} - 1)}{\chi a}$) характеризует вклад поляризации

ДС в электроповерхностные явления, им можно пренебречь при $Rel \ll 1$ [33]), т.е. когда учет поляризации ДС необходим, толщина слоев ПЭО, найденные по значениям ζ , вычисленным с учетом (по Вирсема ζ_w) и без учета (по Смолуховскому ζ_{sm}) поляризации ДС, отличаются друг от друга не более чем на 10%. Такое небольшое отличие в Δ при существенной разнице в ζ (ζ_w почти в два раза превышает ζ_{sm}) обусловлено тем, что, во-первых, расстояние плоскости скольжения от поверхности входит в показатель экспоненты формулы (1), т.е. Δ мало чувствительно к величине ζ и, во-вторых, тем, что Δ зависит не от абсолютных значений ζ , а от соотношения их гиперболических тангенсов. Более существенна ошибка в Δ , связанная с неучетом кривизны поверхности. В [30] приведена формула, пригодная для расчета Δ сферических частиц по данным электрокинетического потенциала и учитывающая одновременно вклад поляризации ДС. В этой же работе показано, что при вычислениях Δ необходимо учесть увеличение эффективного радиуса частиц за счет адсорбции полимера, т.е. правильнее пользоваться величиной $\chi(a + \Delta)$, а не χa , в то время как параметр Δ сам подлежит определению. Поскольку аналитическое решение такой задачи, даже с применением ЭВМ трудоемко, был предложен графический метод ее решения. [30] В связи с отмеченными трудностями вычисления толщины адсорбционного слоя по данным о ζ -потенциале, Ликлема [1] предложил рассчитывать Δ на частицах AgI по наклону кривой изменения ζ в функции $pAg(I)$ в и.э.т. или вблизи нее.

Влияние адсорбции полимеров на электропроводность дисперсий. Если в литературе имеются десятки работ посвященных изучению поверхностной проводимости дисперсных частиц κ^s (их обзор см. в [33]), то вопрос о влиянии адсорбированных макромолекул на κ^s только ставится на повестку дня. Между тем, как показано теоретически [34], возможности исследования пространственной структуры адсорбционного слоя ВМС возрастают, если параллельно с ζ измерять и влияние адсорбции полимеров на κ^s . Одним из нас [35] изучено влияние адсорбции ПЭО и ПВС на электропроводность суспензий сферических частиц сульфида сурьмы и полистирольного латекса, а также палочкообразных частиц минерала палыгорскита. Зависимость относительной электропроводности суспензий \bar{K}/K (\bar{K} — электропроводность суспензии, K — то же для дисперсионной среды) от объемной доли твердой фазы p была линейной с уменьшением наклона кривых по мере увеличения концентрации электролита в системе (пример — рис. 6). Это объясняется уменьшением вклада при этом κ^s в \bar{K} . Теоретическая зависимость $\bar{K}/K(p)$ для сферических и иглообразных частиц при условии отсутствия агрегации и с учетом поляризации ДС описывается, согласно [33], соотношениями:

$$\bar{K}/K = 1 + 3p \left[-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{Rel}{1 + 2Rel} \right].$$

$$\bar{K}/K = 1 + p \left[-\frac{5}{3} + \frac{2}{3} Rel \left(1 + \frac{2}{1 + 2Rel} \right) \right] \quad \text{и} \quad Rel = \frac{\kappa^s}{Ka}$$

Рис. 6. а) Зависимость относительной электропроводности суспензий полистирола от объемной доли дисперсной фазы в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ моль нитрата натрия без полимера (1) и в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $4,8 \cdot 10^4$ в количестве 0,3 (2), 0,6 (3) и 1,0 (4) мг/м²;

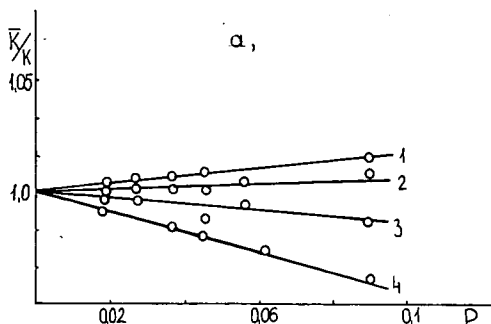
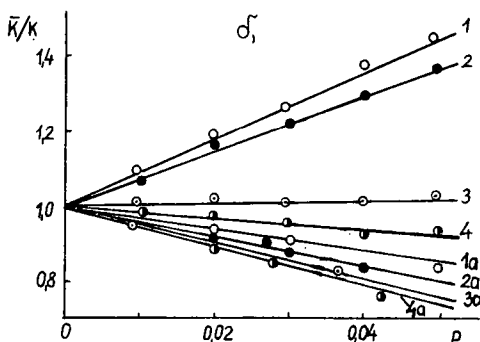


Рис. 6. б) Зависимость относительной электропроводности суспензий палыгорскита от объемной доли частиц в растворах $2 \cdot 10^{-6}$ (1,1А), 10^{-4} (2, 2а), $5 \cdot 10^{-4}$ (3, 3а), $5 \cdot 10^{-3}$ (4,4а) нитрата калия и в присутствии адсорбированного поливинилового спирта с М. М. $4,1 \cdot 10^4$ (1а—4а) в количестве 1 мг/м²; по [35]



где: а — радиус сферических частиц или размер длинной полуоси для иглообразных.

При высоких концентрациях электролитов, обеспечивающих пренебрежительно малый вклад κ^0 в электропроводность суспензии, на опыте действительно реализуются предельные теоретические наклоны кривых $\bar{K}/K(\rho)$, составляющих для сфер — $3/2$ и для иглообразных частиц — $5/3$ (см. формулы).

Адсорбция полимера во всех случаях приводит — при неизменной концентрации электролита в системе — к уменьшению наклона кривых $\bar{K}/K(\rho)$ — тем более значительному, чем больше адсорбируется единицей поверхности ВМС (рис. 6). Это — следствие уменьшения сечения для прохождения тока в поверхностном слое (что приводит к уменьшению κ^0) и увеличения эффективной толщины частиц благодаря формированию на поверхности адсорбционного слоя достаточной толщины. Оба этих эффекта приводят к уменьшению критерия Rel , что должно привести к убыванию наклона кривых $\bar{K}/K(\rho)$, что и наблюдается на опыте. Обнаружено также, что адсорбция неионных полимеров приводит к отрицательным наклонам кривых относительной электропроводности, большим по абсолютной величине, чем это соответствует теоретическому значению, т. е. — $3/2$ для сферических и — $5/3$ для иглообразных частиц (рис. 6). Обнаруженный эффект открывает новую возможность для оценки толщины адсорбционного полимерного слоя по данным измерения

\bar{K}/K . Для этого проведем вертикальное сечение кривых $\bar{K}/K(p)$, а от его пересечения с кривой для суспензии с полимером, проведем прямую, параллельную оси абсцисс. Пересечение этой прямой с прямой $\bar{K}/K(p)$ для дисперсии без полимерной добавки дает значение эффективной объемной доли, которое соответствует увеличению p за счет возрастания обема частиц при адсорбции полимера. По разности Δp и соответствующей ей обемов легко вычислить Δ , которая в данном случае (адсорбция ПЭО на палыгорските) оказалась весьма правдоподобной $\sim 150 \text{ \AA}$.

Модель адсорбционного слоя. Располагая данными о толщине адсорбционных слоев при различных Γ и о параметрах макромолекулярных клубков в растворе, найденных вискозиметрически или оптическими методами, можно определить вероятную модель адсорбции незаряженных полимеров на поверхности дисперсных частиц. Такие расчеты, проведенные нами для случая адсорбции ПВС, ПЭО и МЦ на частицах AgI и Sb_2S_3 [4, 6, 20, 32] позволили отбросить для этих систем модель адсорбционного слоя в виде плоско расположенных на поверхности звеньев (см. выше), в виде одинаковых (равновеликих) петель с регулярным чередованием связанных с поверхностью звеньев вдоль цепи макромолекулы, а также в виде недеформированных статистически свернутых клубков. Оказалось, что рассчитанные Δ заметно меньше удвоенного радиуса инерции полимерного клубка в растворе $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (например, для ПЭО с $M. M. = 2,3 \cdot 10^5$ Δ на сульфиде сурьмы при $\Gamma = 1 \text{ мг/м}^2$ составляет 200 \AA , тогда как $2\langle S^2 \rangle^{1/2} = 500 \text{ \AA}$), причем с ростом $M. M.$ различия между Δ и $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ сильно увеличиваются [20]. Эти факты говорят о заметной деформации макромолекулярных клубков при адсорбции. Однако для различных полимеров эта деформация неодинакова: она зависит от величины адсорбции (с ростом Γ деформация ослабевает) и от жесткости макромолекулярных цепей, обусловленной стабилизирующим действием внутримолекулярных водородных связей. Изученные нами полимеры по Γ_{cs} и степени деформации полимерного клубка при адсорбции на гидрофобных поверхностях можно расположить в ряд: полиэтиленоксид $>$ поливиниловый спирт $>$ метилцеллюлоза.

Полученные опытные данные можно удовлетворительно объяснить моделью адсорбционного слоя Буласа—Хуве—Хесселинка [16—19], согласно которой полимерная оболочка состоит, как уже отмечалось, из более плотного первого слоя и слоя обращенных в жидкость неодинаковых петель и хвостов, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной функцией. На границе первого слоя плотность звеньев изменяется скачкообразно, а за пределами этого слоя $\varrho(x)$ по нормали к поверхности описывается как [19]:

$$\varrho(x) = 12 \frac{x}{\bar{l}^2} \exp(-6x^2/\bar{l}^2)$$

здесь: l_s — длина статистического элемента цепи (сегмента), \bar{l} — среднее число сегментов в петле, характеризующее ее длину. Для такой модели можно показать, что при $\Gamma \gtrsim 0,5 \text{ мг/м}^2$ адсорбированного гомополимера l_s и \bar{l} связаны между собой соотношением [6, 14]: $\bar{l} = 2b\sqrt{6}/l_s p_n$ (b — константа, равная 0,7); параметр p_n является функцией доли связанных с поверхностью элементарных звеньев v и безразмерной константы K_n , определяемой гибкостью полимерной

цепи и которая может быть найдена эмпирическим путем (подробнее см. [4—6, 14, 20]). Исходя из рассчитанных таким образом \bar{i} легко найти число адсорбированных единиц поверхности петель как $N_n = n_n / \bar{i}$, где n_n — количество связанных с поверхностью звеньев в виде петель, вычисленная как разность между суммарной величиной адсорбции и адсорбцией в плотном, непосредственно прилегающем к поверхности слое (т. е. исходя из посадочной площадки звена и учета степени покрытия поверхности θ , см. выше). Найденные описанным образом параметры макромолекулярных цепей ПВС и ПЭО в поверхностном слое частиц иодида серебра приведены в качестве примера в таблице I.

Таблица I

Параметры адсорбционного слоя ПВС и ПЭО на поверхности частиц иодида серебра

Полимер	Γ_1 мг/м ²	\bar{i} при Γ (в мг/м ²)			$N_n \times 10^{-16}$ м ⁻²
		0,4	0,7	1,0	
ПВС-12 М.М. = $2,2 \cdot 10^4$	0,17	3,8	6,6	13	11,6
ПЭО с М.М. $2,3 \cdot 10^5$	0,15	21	50	78	6,6
ПЭО с М.М. $1,3 \cdot 10^6$	0,15	23	55	87	5,9
ПЭО с М.М. $2,6 \cdot 10^6$	0,15	32	76	120	4,3

Таким образом, комплексные адсорбционные, вискозиметрические и электроповерхностные измерения открывают путь к определению важнейших параметров адсорбционных полимерных слоев — числа и длины адсорбированных единиц поверхности частиц петель — необходимых для теоретического вычисления энергии отталкивания дисперсных частиц, покрытых полимерной оболочкой [5, 36, 37].

Литература

- [1] Lyklema, J.: Pure Appl. Chem.: **46**, 149, (1976).
- [2] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Укр. хим. журн., **40**, 28, (1974).
- [3] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **36**, 1096, (1974).
- [4] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **38**, 16, (1976).
- [5] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **38**, 425, (1976).
- [6] Fleer, G. J., L. K. Koopal, J. Lyklema: Koll. Z.: **250**, 689, (1972).
- [7] Платонов, Б. Э., А. А. Баран: Acta Phys. et Chem. Szeged, **27**, 149, (1981).
- [8] Еременко, Б. В., Б. Э., Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамченко: Коллоидн. журн., **37**, 1083, (1975).
- [9] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, изд. «Наукова думка», Киев, (1972).
- [10] Vincent, B.: Adv. Colloid Interf. Sci.: **4**, 196, (1974).
- [11] Sonntag, H., B. Unterberger, S. Zimontkowski: J. Colloid Polymer Sci.: **257**, (1979).
- [12] Баран, А. А.: Теорет. и экспер. химия, **15**, 535, (1979).
- [13] Garvey, M. J., Th. F. Tadros, B. Vincent: J. Colloid Interf. Sci.: **49**, 57, (1974).
- [14] Fleer, G. J.: Thesis, Agricultural University, Wageningen, (1971).

- [15] Garvey, M. J., Th. F. Tadros: J. Colloid Interf. Sci., **55**, 440, (1975).
- [16] Bulas, R.: Thesis, Polytechn. Institut, Brooklyn, (1963).
- [17] Hoeve, C. A. J.: J. Chem. Phys., **43**, 3007, (1965); **44**, 1505, (1966).
- [18] Hoeve, C. A. J.: J. Polymer Sci.: **30**, 361, (1963).
- [19] Hesselink, F. Th.: J. Phys. Chem.: **73**, 3488, (1969); **75**, 63, (1971).
- [20] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., **39**, 9, (1977).
- [21] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, Э. З. Сергиенко: Коллоидн., журн., **38**, 680 (1976).
- [22] Еременко, Б. В., А. А. Баран, Б. Э. Платонов: Докл. АН СССР, **223**, 116, (1975).
- [23] Kavanagh, V. V., A. M. Posner, J. P. Quirk: Faraday Disc. Chem. Soc., **59**, 242, (1975).
- [24] Еременко, Б. В., Э. А. Сергиенко: Коллоидн. журн., **41**, 422, (1979).
- [25] Koopal, L. K., J. Lyklema: Faraday Disc. Chem. Soc.: **59**, 230, (1975).
- [26] Еременко, Б. В., И. А. Усков, Ж. В. Черненко: Сб. «Физикохимическая механика полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, **60**, (1974).
- [27] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полишук: Коллоидн. журн., **40**, 655, (1978).
- [28] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, В. В. Лукачина: Докл. АН УССР, **5**, 429, (1975).
- [29] Hillson, P. J.: J. Photogr. Sci.: **11**, 273, (1963).
- [30] Баран, А. А., И. М. Соломенцева, Н. М. Семенихин: Коллоидн. журн., **41**, 835, (1979).
- [31] Кройт, Г. Р.: Наука о коллоидах, ИЛ, М., т. I, (1955).
- [32] Савкин, Г. А., И. М. Солменцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко: Икр. хим. журн., **39**, 1238, (1973).
- [33] Духин, С. С., Б. В. Дерягин: Электрофорез, изд. «Наука», М., (1977).
- [34] Духин, С. С.: Сб. «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем», изд. «Наукова думка», Киев, **10**, 33, (1978).
- [35] Дудкина, Л. М., А. А. Баран: Теоретич. и экспер. химия, **15**, 162, (1979).
- [36] Баран, А. А., И. М. Соломенцева, И. И. Кочерга: Коллоидн. журн., **38**, 25, (1976).
- [37] Баран, А. А., И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., **39**, 234, (1977).

THE ADSORPTION OF NON-IONIC, WATER-SOLUBLE POLYMERS ON DISPERSE PARTICLES AND THE STRUCTURE OF THE ADSORPTION LAYER II. THE STRUCTURE OF THE ADSORBED LAYER AND METHODS OF ITS DETERMINATION

A. A. Baran and B. E. Platonov

The structures of adsorbed layers of macromolecules were examined with colloid chemical methods. The most important results are published on the electrokinetic investigation of adsorbed layers of non-ionic water-soluble macromolecules (polyethylene oxide, polyvinyl alcohol and methylcellulose) on the surface of dispersed particles.

A kiadásért felelős: Dr. Tandori Károly
1981

A kézirat nyomdába érkezett 1981. december 5. Megjelenés: 1982. augusztus

Példányszám: 550. Ábrák száma: 54. Terjedelem: 10,85 (A/5) ív

Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint

82-56 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató



Information for Contributors

1. Manuscripts should be submitted to Prof. Pál Fejes, Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Rerrich tér 1, Hungary, H-6720.
2. The manuscripts must not exceed in any case 32 pages (Figures, legends, Tables and Summary included). Manuscripts should be submitted in duplicate.
3. The format of the text: A/4, double spaced, 25 lines per page and 50 characters per line. Title: all capital characters; underlined twice. Subtitle(s) should be written in new line(s) in normal writing, underlined also twice, first characters: capital. (See the following example).

STEREOCHEMICAL STUDIES

Studies on Cyclic-2-Hydroxycarboxylic Acids

By

PÁL KISS

Research Institute for Industrial Chemistry, Budapest

(Received.....)

4. After these comes the summary, which is followed by the text proper. If the parts of the paper are separated by secondary titles like: Introduction, Experimental etc., the following rule holds: secondary titles of equal rank are to be written in new lines, the first word with capital letter, otherwise running text underlined once.

Example:

Introduction

Experimental part

5. The names of the authors in the running text are written in capital letters. Exceptions are the names in connection with scientific instruments, etc. where only the first letter should be capital.
6. Citations in the text with reference to the selected literature at the end of the paper are to be made with squared brackets, like: [5], [4, 9], [4—9].
7. To make printing easier, mathematical formulas are to be simplified as much as possible. Reference to mathematical equations is made by numbers in parenthesis, like: (16).
8. Tables should be typen on separate pages. Please supply numbers and titles for all tables (Numbering occurs with Roman numerals: Table I).

Throughout the whole text the IUPAC nomenclature should be used.

Insert of Tables in the text will be indicated at the appropriate place of the margin, like this: Table I.

9. Figures must be drawn clearly with Chinese ink on oily drawing paper, the thickness of lines as well as size of letters and symbols should be selected with care, the minimum size is nearly 0,3 cm. The maximum width of Figures is 24 cm, however, Figures of width equal or less than 12 cm are preferred.

Please, use upright writing on the Figures.

In the case of real numbers points are used instead of commas.

The place of Figures in the text is indicated on the margin like this: Figure 13.

Please supply legends for all figures and compile these on separate sheets. Indicate only the number of the Figures in the original drawing, for this purpose use blue pencil.

10. Literature will be given under the heading References, like this: (on a separate sheet at the end of the manuscript)

[1] Allinger, N. L., M. T. Tribble: J. Phys. Chem. 33, 1565 (1976).

[2] Abraham, J. K., H. S. Hoover: Principles of Competitive Oxidation. Mc Graw-Hill, New York, 1977, p. 133.

INDEX

<i>I. Ketskeméty, É. Farkas, Zs. Tóth and L. Gáti: Intramolecular Energy Transfer in Laser Active Bichromophoric Molecules</i>	3
<i>I. Ketskeméty and É. Farkas: Some New Thermodynamic Considerations Concerning the Upper Limit of Photoluminescence Energy Yield</i>	15
<i>M. Hilbert and É. Farkas: Determination of the Degree of Polarization of Fluorescence with a Polarization Filter Efficient over a Wide Wavelength Range</i>	27
<i>J. Császár: Structures of Salicylaldimine Copper(II) Complexes</i>	35
<i>J. Császár: Structures of Schiff Base Chelates of Transition and Non-transition Metal Ions</i>	45
<i>J. Császár: The Stereochemistry of Four- and Five-coordinate Schiff-Base Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II)</i>	59
<i>E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, M. Bartók and Á. Molnár: Oxidation of Acetals with Molecular Oxygen and Ozone in Liquid Phase (in Russian)</i>	77
<i>A. A. Baran and B. E. Platonov: The Adsorption of Non-ionic, Water-Soluble Polymers on Disperse Particles and the Structure of the Adsorption Layer II. The Structure of the Adsorbed Layer and Methods of its Determination (in Russian)</i>	111